

ANA MARIA MELO VENTURA REIS  
LICENCIADA EM QUÍMICA (U. P.)

# TERMOQUÍMICA DE DIALQUILDITIOCARBAMATOS

*Dissertação para Doutoramento em Química  
na Faculdade de Ciências da Universidade  
do Porto*

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
FACULDADE DE CIÊNCIAS DO PORTO

PORTO  
1 9 8 6

ANA MARIA MELO VENTURA REIS  
LICENCIADA EM QUÍMICA (U. P.)

# TERMOQUÍMICA DE DIALQUILDITIOCARBAMATOS

*Dissertação para Doutoramento em Química  
na Faculdade de Ciências da Universidade  
do Porto*

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
FACULDADE DE CIÊNCIAS DO PORTO

PORTO  
1 9 8 6

## RESUMO

*Este trabalho tem como objectivo determinar alguns parâmetros termo dinâmicos, referentes a dialquilditiocarbamatos, que possibilitem o cálculo das energias médias de dissociação metal-enxofre em complexos metálicos de dialquilditiocarbamato.*

*Determinaram-se, por calorimetria de solução-reacção, as entalpias de formação padrão, a 298.15 K, de cinco dialquilditiocarbamatos (valores registados na Tabela 3.18, pág. 46 deste trabalho). Estes mesmos parâmetros foram também determinados por calorimetria de combustão em bomba rotativa (valores registados na Tabela 4.6, pág. 138 deste trabalho) o que permitiu reconfirmar os valores anteriormente obtidos.*

*As entalpias de formação padrão, a 298.15 K, de vinte e cinco complexos metálicos, correspondentes a cinco dialquilditiocarbamatos de cinco metais da primeira série de transição, foram determinados por calorimetria de solução-reacção, valores registados nas Tabelas 3.41 (pág. 59), 3.63 (pág. 71), 3.85 (pág. 84), 3.108 (pág. 97) e 3.137 (pág. 114), deste trabalho.*

*Por microcalorimetria Calvet de altas temperaturas, determinaram-se as entalpias de decomposição e os valores das pressões de vapor em função da temperatura de quatro dos dialquilditiocarbamatos de dialquilamónio (valores registados na Tabela 5.5, pág. 148 deste trabalho), assim como as entalpias de sublimação dos complexos metálicos de cobre (II) e níquel (II), valores registados nas Tabelas 5.21 e 5.22 (pág. 163) deste trabalho.*

*Os valores calculados para as entalpias médias de dissociação metal-enxofre, registados nas Tabelas 6.5 e 6.6 (pág. 171) deste trabalho, são interpretados em termos estruturais.*

## ABSTRACT

*The aim of this work is the experimental determination of some thermodynamic parameters necessary for the calculation of the mean bond dissociation enthalpies of the metal-sulfur bond in metal dithiocarbamate complexes.*

*The standard enthalpies of formation, at 298.15 K, of five dialkylammonium dialkyldithiocarbamates have been determined by solution and reaction calorimetry (results in Table 3.18, page 46 of this thesis). The same properties were also determined by rotating-bomb combustion calorimetry (values in Table 4.6, page 138 of this thesis), in good agreement with those obtained by the other technique.*

*The standard enthalpies of formation, at 298.15 K, of twenty five metal complexes of five dialkyldithiocarbamates with five metals of the first transition series, were determined by solution and reaction calorimetry - results in Tables 3.41 (page 59), 3.63 (page 71), 3.85 (page 84), 3.108 (page 97) and 3.137 (page 114) of this thesis.*

*High-temperature Calvet microcalorimetry was used to measure the enthalpies of decomposition and vapor pressures of four dialkylammonium dialkyldithiocarbamates at different temperatures (values in Table 5.5, page 148), of this thesis), as well as sublimation enthalpies of copper (II) and nickel (II) dithiocarbamate complexes (values in Tables 5.21 and 5.22, page 163, of this thesis).*

*The calculated values for the mean metal-sulfur dissociation enthalpies (Tables 5.21 and 5.22, page 163 of this thesis) are interpreted in terms of structure.*

## AGRADECIMENTOS

Ao meu supervisor Professor Doutor M.A.V. Ribeiro da Silva agradeço todo o apoio, orientação, encorajamento e amizade, sem o qual não seria possível a concretização deste trabalho.

Ao Departamento de Química da Faculdade de Ciências (U.P.) agradeço o apoio prestado para que me fosse concedida dispensa de serviço docente durante cerca de três anos.

Ao INIC agradeço a concessão de uma bolsa de estudo a tempo total no País, durante o meu primeiro semestre de dispensa de serviço, assim como as bolsas de estudo, de curta duração, concedidas para as deslocações e estadias em Inglaterra.

Ao Magnífico Reitor da Universidade do Porto agradeço a autorização para a minha dispensa de serviço durante os últimos dois anos e meio, ao abrigo do artigo 279 do E.C.D.U.

Ao Dr. G. Pilcher agradeço as oportunidades que me proporcionou de efectuar trabalho experimental no Departamento de Química da Universidade de Manchester, assim como a valiosa ajuda e atenção constantemente dispensadas.

Aos meus colegas do Departamento de Química, em especial aos meus colegas da Linha 5 - Termoquímica, do CIQ (UP), agradeço a ajuda, compreensão e amizade que me dispensaram.

À Sra. D. Maria Helena Miranda agradeço o cuidado e interesse que colocou na dactilografia desta dissertação.

INDICES

## INDICE GERAL

	Pág.
RESUMO .....	I
ABSTRACT .....	III
AGRADECIMENTOS .....	V
INDICE GERAL .....	IX
INDICE TABELAS .....	XV
INDICE FIGURAS .....	XXI
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	
1.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS .....	3
1.2. PROPRIEDADES GERAIS DOS DITIOCARBAMATOS .....	4
1.3. ALGUNS ASPECTOS PARTICULARES DOS COMPLEXOS ESTUDADOS COM OS DIFERENTES METAIS .....	7
1.4. TERMOQUÍMICA DE COMPLEXOS METÁLICOS DE DITIOCARBAMATO .....	9
1.4.1. Generalidades .....	9
1.4.2. Estudos de volatilidade .....	9
1.4.3. Calorimetria de solução-reacção .....	11
1.5. UNIDADES .....	12
CAPÍTULO 2 - PREPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE COMPOSTOS	
2.1. PREPARAÇÃO DE DIALQUILDITIOCARBAMATOS DE DIALQUILAMÔNIO .....	15
2.2. PREPARAÇÃO DE DITIOCARBAMATOS METÁLICOS .....	16
2.2.1. Preparação de dialquilditiocarbamatos de Cu(II), Ni(II) Fe(III) e Co(III) .....	16

	Pág.
2.2.2. Preparação de dialquilditiocarbamatos de Cr (III) ..	16
2.3. PREPARAÇÃO DE SOLVENTES CALORIMÉTRICOS .....	18
2.3.1. Dimetilformamida .....	18
2.3.2. Tolueno .....	18
2.3.3. Etanol .....	18
2.4. PREPARAÇÃO DE OUTROS REAGENTES CALORIMÉTRICOS .....	18
2.4.1. Sulfato de cobre (II) com cinco moléculas de água de cristalização .....	18
2.4.2. Cloreto de níquel (II) com seis moléculas de água de cristalização .....	18
2.4.3. Cloreto de crômio (III) com seis moléculas de água de cristalização .....	19
2.4.4. Sulfato de cobalto (II) com seis moléculas de água de cristalização .....	19
2.4.5. Cloretos de ferro (II) e (III) .....	19
2.4.6. Dialquilaminas .....	19
2.4.7. Sulfureto de carbono .....	19
2.4.8. Ácido clorídrico .....	20
2.4.9. Ácido sulfúrico .....	20
2.4.10. Água .....	20
2.5. CONTROLE DE PUREZA .....	20
 CAPÍTULO 3 - CALORIMETRIA DE SOLUÇÃO-REACÇÃO	
3.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS .....	23
3.1.1. Descrição do calorímetro .....	23
3.1.2. Calibração .....	24
3.1.3. Reacção química padrão .....	27



3.1.4.	O equivalente energético do calorímetro .....	28
3.1.5.	Método de cálculo de $\Delta T_{ad}$ .....	29
3.1.6.	Cálculo da variação de entalpia de uma reacção .....	34
3.1.7.	O intervalo de incerteza .....	35
3.2.	DETERMINAÇÕES EXPERIMENTAIS .....	36
3.2.1.	Parâmetros termodinâmicos auxiliares .....	36
3.2.2.	Determinação experimental das entalpias de formação padrão de dialquilditiocarbamatos de dialquilamônio.....	38
3.2.2.1.	Determinação experimental da entalpia de formação padrão do dietilditiocarbamato de dietilamônio .....	39
3.2.2.2.	Determinação experimental da entalpia de formação dos dialquilditiocarbamatos de dialquilamônio com o grupo alquil, R = n-propil, iso-propil, n-butil e iso-butil .....	39
3.2.3.	Determinação experimental das entalpias de formação padrão de dialquilditiocarbamatos de Cu(II) .....	46
3.2.4.	Determinação experimental das entalpias de formação padrão de dialquilditiocarbamatos de Ni(II) .....	59
3.2.5.	Determinação experimental das entalpias de formação padrão de dialquilditiocarbamatos de Fe(III) .....	72
3.2.6.	Determinação experimental das entalpias de formação padrão de dialquilditiocarbamatos de Cr(III) .....	84
3.2.7.	Determinação experimental das entalpias de formação padrão de dialquilditiocarbamatos de Co(III) .....	98
3.3.	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....	114

	Pág.
CAPÍTULO 4 - CALORIMETRIA DE COMBUSTÃO EM BOMBA ROTATIVA	
4.1. INTRODUÇÃO .....	119
4.2. DESCRIÇÃO DO CALORÍMETRO DE BOMBA ROTATIVA .....	119
4.2.1. Sistema calorimétrico .....	119
4.2.2. Equipamento auxiliar .....	123
4.3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	123
4.4. ANÁLISE DOS PRODUTOS DE COMBUSTÃO .....	125
4.4.1. Análise do dióxido de carbono .....	125
4.4.2. Determinação do ácido nítrico .....	125
4.4.3. Determinação do ácido nitroso .....	125
4.5. DETERMINAÇÃO DO EQUIVALENTE ENERGÉTICO DO CALORÍMETRO .....	126
4.6. CÁLCULO DE $\Delta T_{ad}$ .....	127
4.7. CÁLCULO DA ENTALPIA DE COMBUSTÃO .....	129
4.8. O INTERVALO DE INCERTEZA .....	132
4.9. DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE ENTALPIAS DE FORMAÇÃO PADRÃO DE DIALQUILDITIOCARBAMATOS DE DIALQUILAMÔNIO POR CALORIMETRIA DE COMBUSTÃO .....	133
CAPÍTULO 5 - MICROCALORIMETRIA DE ALTAS TEMPERATURAS	
5.1. INTRODUÇÃO .....	141
5.2. DESCRIÇÃO DO CALORÍMETRO .....	141
5.3. MÉTODO DE CÁLCULO E CALIBRAÇÃO .....	142
5.4. DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE ENTALPIAS DE "DECOMPOSIÇÃO" DE ALGUNS DIALQUILDITIOCARBAMATOS DE DIALQUILAMÔNIO .....	145

5.5. DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE PRESSÕES DE VAPOR DE ALGUNS DIALQUILDITIOCARBAMATOS DE DIALQUILAMÔNIO E CÁLCULO DAS RESPECTIVAS ENTALPIAS DE SUBLIMAÇÃO .....	149
5.6. DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE ENTALPIAS DE SUBLIMAÇÃO PADRÃO DE ALGUNS DIALQUILDITIOCARBAMATOS METÁLICOS .....	157
5.7. COMPARAÇÃO DOS VALORES OBTIDOS NESTE TRABALHO COM VALORES EXISTENTES NA LITERATURA .....	162
CAPÍTULO 6 - CÁLCULO DE ENERGIAS MÉDIAS DE DISSOCIAÇÃO METAL-ENXOFRE E CONCLUSÕES	
6.1. CÁLCULO DE ENERGIAS MÉDIAS DE DISSOCIAÇÃO METAL-ENXOFRE .....	167
6.2. INTERPRETAÇÃO DE VALORES DE $\bar{D}$ (M - S) .....	172
6.3. TERMOS DE ENERGIA DE LIGAÇÃO .....	176
APÊNDICES	
APÊNDICE 1 - Cálculo de valores de entalpias normais de formação de amins secundárias .....	181
APÊNDICE 2 - Estimativa de valores de $H_T - H_{298}$ .....	183
BIBLIOGRAFIA .....	189

## INDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 - Resultados analíticos para os dialquilditiocarbamatos de dialquilamônio .....	15
Tabela 2.2 - Resultados analíticos para dialquilditiocarbamatos metálicos .....	17
Tabela 3.1 - Valores da literatura para a variação de entalpia da reacção de THAM com HCl 0.1 <u>M</u> .....	27
Tabela 3.2 - Entalpia de reacção de THAM com HCl 0.1 <u>M</u> .....	28
Tabela 3.3 - Determinação do equivalente energético do calorímetro (I = 85 mA, t = 300 s) .....	28
Tabela 3.4 - Determinação do equivalente energético do calorímetro (I = 100 mA, t = 210 s) .....	29
Tabela 3.5 - Entalpias de formação padrão a 298.15 K, de compostos usados .....	37
Tabelas 3.6 - Resultados experimentais da calorimetria de solução	40
a 3.8 de Et <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> S <sub>2</sub> CN Et <sub>2</sub> (c) .....	41
Tabelas 3.9 - Resultados experimentais da calorimetria de solução	41
a 3.17 de R <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> S <sub>2</sub> CN R <sub>2</sub> (c), R = Pr, Pr <sup>i</sup> , Bu, Bu <sup>i</sup> .....	45
Tabela 3.18 - Entalpias de formação padrão de dialquilditiocarbamatos de dialquilamônio .....	46

	Pág.
Tabelas 3.19 - Resultados experimentais da calorimetria de solução	48
a 3.40 de $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2](\text{c})$ , R=Et, Pr, Pr <sup>i</sup> , Bu e Bu <sup>i</sup> .....	58
Tabela 3.41 - Estudo termoquímico de dialquilditiocarbamatos de cobre (II) .....	59
Tabelas 3.42 - Resultados experimentais da calorimetria de solução	61
a 3.62 de $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2](\text{c})$ , R=Et, Pr, Pr <sup>i</sup> , Bu e Bu <sup>i</sup> .....	71
Tabela 3.63 - Estudo termoquímico de dialquilditiocarbamatos de níquel (II) .....	71
Tabelas 3.64 - Resultados experimentais da calorimetria de solução	72
a 3.84 de $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_3](\text{c})$ , R = Et, Pr, Pr <sup>i</sup> , Bu e Bu <sup>i</sup> ....	83
Tabela 3.85 - Estudo termoquímico de dialquilditiocarbamatos de ferro (III) .....	84
Tabelas 3.86 - Resultados experimentais da calorimetria de solução	86
a 3.107 de $[\text{Cr}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_3](\text{c})$ , R = Et, Pr, Pr <sup>i</sup> , Bu e Bu <sup>i</sup> ....	97
Tabela 3.108 - Estudo termoquímico de dialquilditiocarbamatos de crômio (III) .....	97
Tabelas 3.109 - Resultados experimentais da calorimetria de solução	100
a 3.136 de $[\text{Co}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_3](\text{c})$ , R = Et, Pr, Pr <sup>i</sup> , Bu e Bu <sup>i</sup> ....	113
Tabela 3.137 - Estudo termoquímico de dialquilditiocarbamatos de cobalto (III) .....	114
Tabela 3.138 - Estudo termoquímico de $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{S}_2\text{CN Et}_2$ (c) em diferentes solventes .....	115

Tabela 4.1 - Resultados da determinação do equivalente energético do calorímetro de bomba rotativa .....	128
Tabela 4.2 - Energia de combustão de $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{S}_2\text{CN Et}_2$ (c) .....	134
Tabela 4.3 - Energia de combustão de $\text{Pr}_2\text{NH}_2\text{S}_2\text{CN Pr}_2$ (c) .....	135
Tabela 4.4 - Energia de combustão de $\text{Pr}_2^i\text{NH}_2\text{S}_2\text{CN Pr}_2^i$ (c) .....	136
Tabela 4.5 - Energia de combustão de $\text{Bu}_2^i\text{NH}_2\text{S}_2\text{CN Bu}_2^i$ (c) .....	137
Tabela 4.6 - Entalpias de combustão padrão e entalpias de formação padrão de dialquilditiocarbamatos de dialquilamônio .....	138
Tabela 5.1 - Entalpia de decomposição de $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{S}_2\text{CN Et}_2$ (c) .....	146
Tabela 5.2 - Entalpia de decomposição de $\text{Pr}_2\text{NH}_2\text{S}_2\text{CN Pr}_2$ (c) .....	147
Tabela 5.3 - Entalpia de decomposição de $\text{Pr}_2^i\text{NH}_2\text{S}_2\text{CN Pr}_2^i$ (c) .....	147
Tabela 5.4 - Entalpia de decomposição de $\text{Bu}_2^i\text{NH}_2\text{S}_2\text{CN Bu}_2^i$ (c) .....	148
Tabela 5.5 - Entalpias de decomposição de dialquilditiocarbamatos de dialquilamônio a 298 K .....	148
Tabela 5.6 - Valores de pressão de vapor de $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{S}_2\text{CN Et}_2$ (c) a diferentes temperaturas .....	150
Tabela 5.7 - Valores de pressão de vapor de $\text{Pr}_2\text{NH}_2\text{S}_2\text{CN Pr}_2$ (c) a diferentes temperaturas .....	150
Tabela 5.8 - Valores de pressão de vapor de $\text{Pr}_2^i\text{NH}_2\text{S}_2\text{CN Pr}_2^i$ (c) a diferentes temperaturas .....	151

	Pág.
Tabela 5.9 - Valores de pressão de vapor de $\text{Bu}_2^i\text{NH}_2\text{S}_2\text{CN Bu}_2^i$ (c) a diferentes temperaturas .....	151
Tabela 5.10 - Entalpias de sublimação padrão de dialquilditiocarbamatos de dialquilamônio .....	152
Tabela 5.11 - Entalpia de sublimação padrão de $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$ (c).	157
Tabela 5.12 - Entalpia de sublimação padrão de $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNPr}_2)_2]$ (c).	158
Tabela 5.13 - Entalpia de sublimação padrão de $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNPr}_2^i)_2]$ (c).	158
Tabela 5.14 - Entalpia de sublimação padrão de $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNBu}_2)_2]$ (c).	159
Tabela 5.15 - Entalpia de sublimação padrão de $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^i)_2]$ (c).	159
Tabela 5.16 - Entalpia de sublimação padrão de $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$ (c).	160
Tabela 5.17 - Entalpia de sublimação padrão de $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNPr}_2)_2]$ (c).	160
Tabela 5.18 - Entalpia de sublimação padrão de $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNPr}_2^i)_2]$ (c).	161
Tabela 5.19 - Entalpia de sublimação padrão de $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNBu}_2)_2]$ (c).	161
Tabela 5.20 - Entalpia de sublimação padrão de $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^i)_2]$ (c).	162
Tabela 5.21 - Entalpias de sublimação padrão de dialquilditiocarbamatos de cobre (II) .....	163
Tabela 5.22 - Entalpias de sublimação padrão de dialquilditiocarbamatos de níquel (II) .....	163

Tabela 6.1 - Entalpias de formação padrão de alguns dialquilditio- carbamatos de cobre (II) e níquel (II) em fase gasosa	167
Tabela 6.2 - Valores estimados para as entalpias de sublimação pa- drão de complexos do tipo $[M(S_2CNR_2)_3]$ com M=Fe(III), Co(III) e Cr(III) .....	168
Tabela 6.3 - Entalpias de formação padrão de alguns ácidos dial- quilditiocarbâmicos e dos respectivos radicais .....	169
Tabela 6.4 - Entalpias de formação padrão de alguns átomos metáli- cos gasosos .....	170
Tabela 6.5 - Valores de $\bar{D}$ (M-S) para dialquilditiocarbamatos de co- bre (II) e níquel (II) .....	171
Tabela 6.6 - Valores de $\bar{D}$ (M-S) para dialquilditiocarbamatos de Fe (III), Co (III) e Cr (III) .....	171
Tabela 6.7 - Valores de energias de atomização e de $\bar{E}$ (M-S) para os complexos estudados .....	177
Tabela A.1.1- Valores de entalpias de formação padrão de aminas se- cundárias no estado gasoso .....	182
Tabela A.1.2- Valores de $\Delta H_f^0$ (g), $\Delta H_{vap}^0$ e $\Delta H_f^0$ (l) para aminas secun- dárias .....	182
Tabela A.2.1- $(H_T - H_{298})$ (g) para alguns compostos simples de C,H, O, S e N .....	184
Tabela A.2.2- $(H_T - H_{298})$ (g) para $CO_2$ , COS e $CS_2$ .....	185



Tabela A.2.3 - Valores calculados de $(H_T - H_{298})$ (g) para $HS_2CNR_2$ e $R_2NH$ .....	185
------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

## ÍNDICE DE FIGURAS

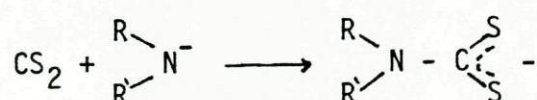
	Pág.
Figura 1.1 - Estrutura esquemática de complexos do tipo $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]$ ..	7
Figura 3.1 - Calorímetro de solução reacção - vaso calorimétrico .....	25
Figura 3.2 - Sistema de calibração eléctrica .....	26
Figura 3.3 - Curva de temperatura-tempo para uma reacção exotérmica típica .....	31
Figura 4.1 - Calorímetro de combustão de bomba rotativa N.P.L. - Corpo da bomba .....	121
Figura 4.2 - Calorímetro de combustão de bomba rotativa N.P.L. - Esquema geral .....	122
Figura 5.1 - Célula de vidro .....	143
Figura 5.2 - Representação gráfica de $\ln p = f(T^{-1})$ para o $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{S}_2\text{CN Et}_2$ (c) .....	153
Figura 5.3 - Representação gráfica de $\ln p = f(T^{-1})$ para o $\text{Pr}_2\text{NH}_2\text{S}_2\text{CN Pr}_2$ (c) .....	154
Figura 5.4 - Representação gráfica de $\ln p = f(T^{-1})$ para o $\text{Pr}_2^i\text{NH}_2\text{S}_2\text{CN Pr}_2^i$ (c) .....	155
Figura 5.5 - Representação gráfica de $\ln p = f(T^{-1})$ para o $\text{Bu}_2^i\text{NH}_2\text{S}_2\text{CN Bu}_2^i$ .....	156
Figura 6.1 - Variação de D (M - S) com o grupo alquilo para dialquilditiocarbamatos de cobre (II) e níquel (II) .....	173
Figura 6.2 - Variação de D (M - S) com o grupo alquilo para dialquilditiocarbamatos de ferro(III), cobalto(III) e crómio(III) ..	174

CAPITULO 1

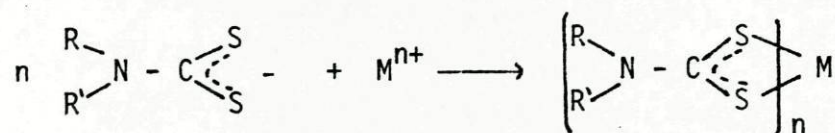
INTRODUÇÃO

### 1.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS

O sulfureto de carbono reage com grande número de nucleófilos,  $X^-$ , originando compostos chamados ditioácidos. Quando  $X^-$  é o anião dialquilamino (base conjugada da amina secundária)  $RR'N^-$ :



os ácidos formados, ácidos ditiocarbâmicos, são instáveis e a sua forma não protonada reage fortemente com uma grande variedade de íons metálicos, dando origem a complexos em que, com raras exceções, ambos os átomos de enxofre es tão ligados ao átomo metálico:



Os ditiocarbamatos foram descobertos no início do estudo da química dos compostos organossulfúricos<sup>1,2</sup>. O interesse crescente no estudo destes compostos deve-se à descoberta da sua aplicação, com sucesso, em diversos sectores: na composição de fungicidas e pesticidas<sup>3</sup>, como agentes vulcanizadores e antioxidantes na indústria da borracha<sup>4</sup> e na fabricação de lubrificantes de alta pressão; também, no campo da Medicina<sup>5</sup>, são utilizados como componentes de medicamentos para o tratamento de doenças de pele e alcoolismo crônico.

Inicialmente, a investigação dirigiu-se principalmente a aspectos gerais<sup>6,7</sup> e aplicações analíticas<sup>8</sup> destes compostos, verificando-se que, somente na última década, a termoquímica de ditiocarbamatos metálicos e compostos similares teve um desenvolvimento progressivo<sup>9</sup>.

Para os dialquilditiocarbamatos de metais da primeira série de transição, os poucos valores experimentais de entalpias de formação e sublimação, existentes na literatura, referem-se, quase exclusivamente, aos derivados dietil. Assim, dada a escassez desses valores e numa tentativa de sistematização

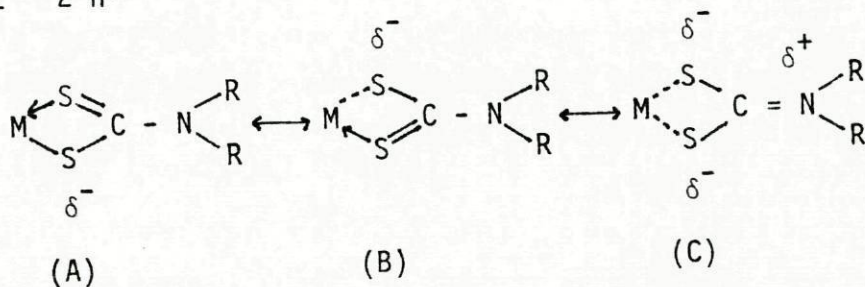
do conhecimento de novos dados termoquímicos sobre dialquilditiocarbamatos, decidiu-se, neste trabalho, fazer um estudo de dialquilditiocarbamatos, com o grupo alquilo: etil, n-propil, iso-propil, n-butil e iso-butil, com alguns metais da primeira série de transição, nomeadamente níquel (II), cobre (II), ferro (III), cobalto (III) e crômio (III).

## 1.2 - PROPRIEDADES GERAIS DOS DITIOCARBAMATOS

O estudo de complexos metálicos com ligandos contendo átomos de enxofre dá particular interesse devido às peculiaridades observadas nas propriedades dadoras do enxofre, quando comparadas com as do seu congêner oxigênio. Com efeito, muito embora oxigênio e enxofre apresentem várias semelhanças, as suas propriedades dadoras variam consideravelmente, o que vulgarmente se atribui à menor electronegatividade do átomo de enxofre, relativamente ao átomo de oxigênio. Assim, a menor electronegatividade do enxofre diminui o carácter iónico da ligação e, portanto, altera a estabilidade relativa dos vários tipos de ligação.

A existência de complexos metálicos com ligandos contendo átomos de enxofre é explicada pela aptidão dos átomos de enxofre para a formação de ligações múltiplas (ligações  $\pi$ ), uma vez que o enxofre possui orbitais  $d\pi$  não preenchidas. Observando os valores da razão neoflauxética para diferentes ligandos com átomos de enxofre<sup>10</sup>, verifica-se que estes ligandos ocupam as últimas posições, na série neoflauxética com vários átomos dadores,  $F < O < N < Cl < Br < S = I < Se$ , sugerindo uma forte contribuição covalente no carácter de ligação metal-enxofre. Também, os ligandos com átomos de enxofre dadores têm posições baixas nas séries espectroquímicas de ligandos<sup>11</sup>.

Várias fórmulas de estrutura podem ser escritas para os ditiocarbamatos,  $[M(S_2CNR_2)_n]$ , em que M é o átomo metálico e n o seu estado de valência:



A contribuição da forma de ressonância (C) nestes compostos é provavelmente devida ao efeito mesomérico do grupo  $-NR_2$ , conseqüentemente o tipo de substituinte R em  $-NR_2$  deve influenciar a estabilidade e outras propriedades físico-químicas destes complexos metálicos, dependendo do efeito indutivo desses substituintes. Na forma de estrutura (C) a deslocalização de electrões para os átomos de enxofre aumenta a sua capacidade dadora e diminui a afinidade electrónica das orbitais d. Por isso, o íão do ligando ditiocarbamato permite a formação de complexos com metais pesados, com reduzida tendência à formação de ligações dativas  $\pi$  do átomo metálico para o átomo de enxofre.

De entre os ligandos poliatômicos, o ditiocarbamato é dos que tem a possibilidade de estabilizar estados de oxidação altos dos átomos metálicos nos seus complexos. As fortes ligações metal-enxofre dos ditiocarbamatos são também traduzidas pela insolubilidade dos complexos em água, com excepção dos metais alcalinos e alcalino-terrosos.

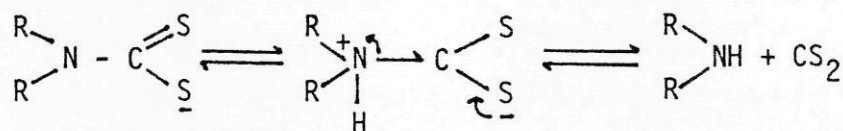
Estudos de infra-vermelho de Chatt e colaboradores<sup>12</sup> atribuem a banda bem definida que aparece nos espectros de I.V. de ditiocarbamatos metálicos, na região  $1550 - 1480 \text{ cm}^{-1}$  à vibração da ligação polar ( $C = N^+$ ); o valor desta frequência de vibração é intermediário entre o de uma ligação (C-N) simples,  $1350 - 1250 \text{ cm}^{-1}$ , e o de uma ligação (C=N) dupla,  $1700-1630 \text{ cm}^{-1}$ . Em geral, o valor da frequência de vibração da ligação ( $C \equiv N$ ) é deslocado para valores menores, quando comparado com idêntico parâmetro do ligando. Esta tendência, contudo, só se verifica em complexos em que o grupo ditiocarbamato tem o comportamento de ligando bidentado; no caso de se comportar como ligando monodentado, não há variação no valor da frequência de vibração ou há um deslocamento para frequências mais elevadas.

Chatt e colaboradores<sup>13</sup> concluíram, também, que o valor da frequência de vibração da ligação ( $C \equiv N$ ), numa série de dietilditiocarbamatos metálicos, varia com a estrutura dos complexos, diminuindo da seguinte forma: plano > tetraédrico > octaédrico > octaédrico distorcido ou piramidal.

Coucouvanis e Fackler<sup>14</sup> constataram que sendo o grupo R arilo ou hidrogênio, o valor da frequência de vibração ( $C \equiv N$ ) é menor, estando o valor fora dos limites mencionados por Chatt<sup>12</sup>.

A importância da contribuição da forma de ressonância (C) para a estrutura dos complexos de ditiocarbamato é também confirmada pelo comprimento da ligação carbono-azoto. Estudos de cristalografia de raios X, indicam que o valor médio do comprimento da ligação carbono-azoto em complexos metálicos de ditiocarbamatos é aproximadamente  $1.34 \text{ \AA}$ <sup>6</sup>; comparando este valor com o valor do comprimento de uma ligação simples carbono-azoto, cerca de  $1.47 \text{ \AA}$ <sup>6</sup>, vemos que nos complexos mencionados a ligação é mais forte. O valor médio do comprimento da ligação carbono-enxofre nos complexos metálicos de ditiocarbamatos, aproximadamente  $1.70 \text{ \AA}$ <sup>6</sup>, é também significativamente menor do que o de uma ligação simples carbono-enxofre, aproximadamente  $1.82 \text{ \AA}$ . Estes parâmetros de estrutura cristalina indicam a importância de todas as formas canônicas mencionadas na descrição da estrutura eletrônica dos complexos de ditiocarbamato.

A estabilidade dos complexos de ditiocarbamatos é dependente do pH. A pH baixo, dá-se a decomposição segundo o esquema<sup>15</sup>:



Mesmo no estado sólido há uma decomposição lenta, cuja velocidade aumenta com a temperatura<sup>16</sup>. Em soluções não aquosas, os ácidos ditiocarbâmicos são geralmente solúveis e bastante mais estáveis, o que lhes permite numerosas aplicações, principalmente nas extracções de metais em solução, sob a forma de quelatos<sup>17</sup>.

Constantes de estabilidade para uma grande variedade de ditiocarbamatos de cobre, prata e ouro foram determinadas. Janssen<sup>18,19</sup> publicou os valores das constantes de estabilidade de vários ditiocarbamatos de cobre (II), medidos em misturas de etanol/água a  $20^\circ\text{C}$ . Peschehevitskii e Erenberg<sup>20</sup> determinaram o valor da constante de estabilidade do dietilditiocarbamato de ouro (I) e os valores referentes a outros ditiocarbamatos de ouro (I) foram obtidos por Usatenko e colaboradores<sup>21</sup>.

Bhatt e Soni<sup>22</sup> determinaram a constante de estabilidade do dietil-ditiocarbamato de prata (I).

Briscoe e Humphries<sup>23</sup> determinaram as constantes de estabilidade de vários complexos de paládio, incluindo dietilditiocarbamato de paládio(II).

Bode e Tusche<sup>24</sup> estudaram reacções de permuta entre complexos metálicos de ditiocarbamato em tetracloreto de carbono e iões metálicos em fase aquosa e Eckert<sup>25</sup> demonstrou que a estabilidade de complexos metálicos com dietilditiocarbamato em solução aumenta na seguinte ordem: manganês > arsênio > zinco > estanho > ferro > cádmio > chumbo > bismuto > cobalto > níquel > cobre > prata > mercúrio. O mercúrio desloca todos os outros átomos metálicos dos complexos, sendo a permuta dependente do pH.

### 1.3 - ALGUNS ASPECTOS PARTICULARES DOS COMPLEXOS ESTUDADOS COM OS DIFERENTES METAIS

Os ditiocarbamatos de cobre (II) foram pela primeira vez mencionados por Delepine<sup>2</sup> como precipitados insolúveis em água, obtidos quando soluções aquosas de  $\text{Cu}^{2+}$  eram tratadas com soluções aquosas de  $\text{R}_2\text{S}_2\text{CN}^-$ . Mais tarde, Cambi e Coriselli<sup>26</sup> prepararam uma variedade de complexos de forma geral  $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]$  e discutiram as suas propriedades químicas e magnéticas. Estes investigadores estabeleceram a estrutura monomérica destes complexos em solução e referiram pela primeira vez que os complexos  $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNRH})_2]$  são instáveis e se decompõem nos correspondentes compostos de Cu (I). Os ditiocarbamatos de Cu (II) dissubstituídos são estáveis. No estado sólido, estes complexos são dímeros com os átomos de Cu (II) pentacoordenados (Figura 1.1).

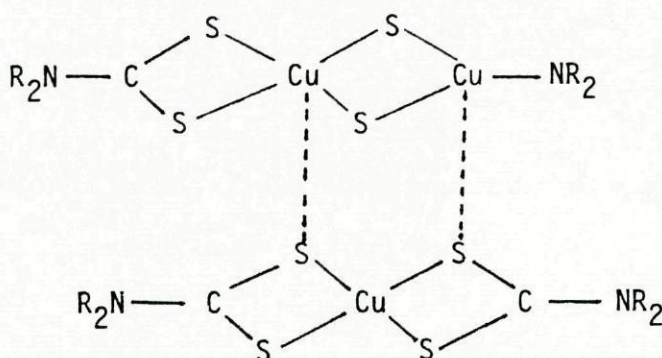


Figura 1.1 - Estrutura esquemática de complexos do tipo  $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]$



Contudo, a interação axial Cu - S (2.851 Å) não persiste em solução sendo, pois, os complexos monoméricos em solução<sup>26,27</sup>. Petterson e Vänngard<sup>28</sup>, por estudos de E.P.R. de amostras cristalinas, calcularam parâmetros relacionados com o grau de covalência da ligação C - S; concluindo que a ligação  $\sigma$  Cu - S é apreciavelmente covalente.

O dietilditiocarbamato e o diisobutilditiocarbamato de crômio (III) foram preparados pela primeira vez por Delepine<sup>2</sup>. Mais tarde, Malatesta preparou vários ditiocarbamatos de crômio (III), tendo estudado as suas propriedades magnéticas<sup>29</sup>. As propriedades dos complexos de crômio (III) são consistentes com uma coordenação octaédrica do ião  $\text{Cr}^{3+}$ <sup>10</sup>; em presença de água estes complexos hidrolisam originando produtos básicos<sup>29</sup>.

Os ditiocarbamatos de ferro (II) são instáveis e rapidamente oxidados pelo ar aos correspondentes complexos de ferro (III)<sup>30</sup>. A química dos complexos de ferro (III) foi estudada com considerável detalhe, especialmente a dos compostos com importância comercial, usados como fungicidas. Estudos de propriedades magnéticas<sup>31</sup>, espectroscopia de infravermelho<sup>13</sup> e espectros de raios X<sup>32</sup> demonstram a semelhança entre os complexos  $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_3]$  e os correspondentes complexos de cobalto (III). Estudos de estrutura cristalina do  $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CN Bu}_2)_3]$ <sup>33</sup>, descrevem a geometria  $F - S_6$  como intermédia entre o prisma trigonal e o antiprisma trigonal.

Os ditiocomplexos de cobalto (II) são extremamente instáveis e oxidam facilmente para os correspondentes complexos de cobalto (III). Fackler e Holah<sup>34</sup> mencionam que soluções aquosas de Co (II) oxidam espontaneamente a Co (III) quando misturadas a soluções aquosas de ditiocarbamato de sódio, mesmo na ausência de oxigênio.

CaveII e Sugden<sup>35</sup> foram talvez os primeiros a associar o diamagnetismo dos complexos de níquel (II),  $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]$ , com uma estrutura plana de acordo com a teoria de valência de Pauling. Esta estrutura foi mais tarde confirmada por vários investigadores<sup>36,37,38</sup>, sendo rigorosamente plana, com o átomo metálico formando um anel de quatro lados com o sulfureto de carbono do ligando e o comprimento das ligações Ni - S de 2.46 Å.

## 1.4 - TERMOQUÍMICA DE COMPLEXOS METÁLICOS DE DITIOCARBAMATO

### 1.4.1 - GENERALIDADES

Os dados termoquímicos da literatura, referentes a ditiocarbamatos, são essencialmente provenientes da aplicação de diversas técnicas tais como: termogravimetria, análise térmica diferencial, calorimetria diferencial, cromatografia em fase gasosa, espectrometria de massa e, em menor extensão, calorimetria de solução e titulação termométrica.

Dados de termogravimetria de complexos metálicos de ditiocarbamato, têm sido extremamente úteis para diferenciar os complexos voláteis dos que se decompõem com o aquecimento<sup>39</sup>. Os complexos voláteis geralmente têm particular interesse na separação e determinação quantitativa de metais por cromatografia gasosa. Complexos de ditiocarbamato de metais bivalentes típicos, como níquel, paládio e platina parecem poder ser separados quantitativamente por cromatografia gasosa.

A termogravimetria também foi utilizada para investigar aspectos cinéticos<sup>40</sup> e mecanismos<sup>41</sup> de decomposição térmica. Deve contudo notar-se que mecanismos de decomposição térmica, baseados exclusivamente em dados de termogravimetria são aproximados. Mecanismos mais válidos podem ser derivados dos dados referidos anteriormente quando combinados com dados de identificação de produtos de decomposição por aplicação de técnicas relativamente modernas tais como análise programada e técnicas conjuntas de pirólise, cromatografia gasosa e espectrometria de massa<sup>42</sup>.

A análise térmica diferencial foi inicialmente aplicada ao estudo de mudanças de fase, particularmente no estado sólido, para a determinação de pontos de fusão de ditiocarbamatos metálicos<sup>43</sup>. Entalpias de fusão e sublimação de alguns ditiocarbamatos metálicos foram determinadas por calorimetria diferencial<sup>44</sup>.

### 1.4.2 - ESTUDOS DE VOLATILIDADE

A volatilidade de complexos metálicos de ditiocarbamatos é um assunto controverso e os dados quantitativos de pressão de vapor são escassos.

Os primeiros estudos de volatilidade referem-se a dialquilditiocarbamatos de cobre (II) e níquel (II), surgiram em 1908, em sequência de um trabalho de investigação de Delepine<sup>45,46</sup>.

A ordem relativa de volatilidade e a possibilidade de separação por cromatografia em fase gasosa de vários complexos deste tipo foi alvo de vários trabalhos, sendo talvez os mais importantes os de D'Ascenzo e Wendlandt<sup>47,48</sup>, Sceney e colaboradores<sup>41</sup>, Cardwell e colaboradores<sup>39</sup> e Riekkola<sup>49</sup>.

Contudo, a partir dos dados actualmente existentes é difícil estabelecer tendências bem definidas.

Estudos, de Kosareva e Larinov<sup>50</sup>, de sublimação de complexos de ditiocarbamatos parecem mostrar que a volatilidade dos respectivos complexos aumenta quando o estado de oxidação do átomo metálico diminui. Relativamente à variação de ligando, a volatilidade aumenta com a ramificação dos grupos alquila dos ligandos, aumentando também à medida em que eles são progressivamente fluoretados.

Várias tentativas têm sido feitas para relacionar o grau de volatilidade dos complexos metálicos de ditiocarbamatos com a respectiva estrutura. Estudos de difracção de raios X indicam que o dietilditiocarbamato de níquel(II), de geometria quadrangular plana<sup>36</sup> e os dietilditiocarbamatos de cobalto(III)<sup>51</sup>, Cr(III)<sup>10</sup>, Ir(III)<sup>52</sup> e Fe(III)<sup>33</sup>, octaedros distorcidos, são monoméricos no estado sólido. Os dietilditiocarbamatos de Zn(II), Cu(II) e Cd(II) são dímeros no estado sólido<sup>53</sup>. O dietilditiocarbamato de mercúrio (II) existe em ambas as formas<sup>54</sup> e o dietilditiocarbamato de prata tem uma estrutura de agregado hexamérico<sup>53</sup>. Assim, parece não existir nenhuma correlação simples entre a volatilidade e a estrutura destes complexos.

Dados de pressão de vapor e entalpias de sublimação de dialquilditiocarbamatos metálicos referem-se, principalmente, aos derivados dietil. D'Ascenzo e Wendlandt<sup>47,48</sup> mediram a pressão de vapor em função da temperatura para dietilditiocarbamatos de Fe(III), Ni(II), Cu(II) e Zn(II) utilizando o isotenescópio. Pelo método de transpiração, dados de pressão de vapor /temperatura foram determinados, por Tavlaridis e Neeb<sup>55</sup>, para dietilditiocarbamatos de níquel(II) cobre(II) e zinco(II). Os mesmos autores<sup>55</sup> determinaram, valores de entalpia de

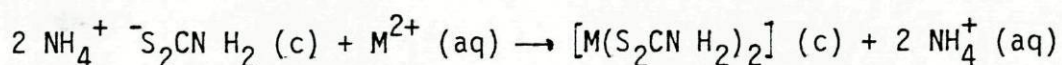
sublimação para vários complexos metálicos de dialquilditiocarbamatos.

Cavell, Hill e Magee<sup>44</sup> determinaram a entalpia de sublimação do dietilditiocarbamato de níquel (II), cobre (II) e cobalto (III) por calorimetria diferencial. Os mesmos autores<sup>56</sup> derivaram valores para a entalpia de sublimação dos dietilditiocarbamatos de níquel (II) e cobre (II) a partir de dados de pressão de vapor em função de temperatura, obtidos pela técnica de sublimação em ampola de Melia e Merrifield<sup>57</sup>; pelo mesmo método determinaram ainda o valor da entalpia de sublimação do dietilditiocarbamato de dietilamônio<sup>56</sup>.

No Capítulo 5, ponto 5.7, deste trabalho, são mencionados todos os valores numéricos anteriormente referidos existentes na literatura.

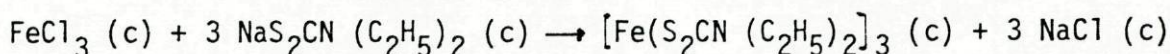
#### 1.4.3 - CALORIMETRIA DE SOLUÇÃO REACÇÃO

Bernard e Borel<sup>58</sup> determinaram a entalpia de formação padrão a 298K de três ditiocarbamatos metálicos  $[M(S_2CNH_2)_2]$ : M(II) = Zn, Cd e Pb por calorimetria de solução, usando como base das determinações experimentais a reacção descrita por:

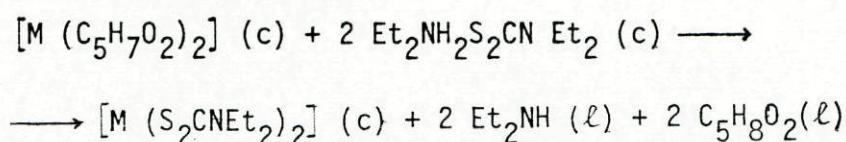


Referem também valores de entalpia de precipitação e dissolução, em hidróxido de sódio, destes complexos.

Annar e colaboradores<sup>59</sup> determinaram, por calorimetria de solução, a variação de entalpia referente ao processo descrito por:



Cavell e colaboradores<sup>60 61</sup> determinaram a entalpia de formação padrão dos dietilditiocarbamatos de Ni(II) e Cu(II) por calorimetria de solução-reacção, através do estudo da reacção de substituição de ligandos representada por:



calculando, também, as respectivas energias de dissociação metal-enxofre; os valores referentes a este estudo, bem como a sua discussão, encontram-se no ponto 3.3 deste trabalho.

Parâmetros termoquímicos referentes à dimerização de dialquilditio carbamatos de cádmio (II) e referentes à adição de bases heterocíclicas a  $|\text{Cd}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2|$  e  $|\text{Zn}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2|$ , em soluções benzênicas, foram determinados por Ang e Graddon<sup>62</sup>, por titulação calorimétrica.

Com um microcalorímetro de solução de células gêmeas Mellgren e Ramachandra Rao<sup>63</sup> determinaram a entalpia de formação do dietilditio carbamato de chumbo, formado a partir de dietilditio carbamato de potássio e também de alguns sais de chumbo.

#### 1.5 - UNIDADES

No presente trabalho adoptou-se o Sistema Internacional de Unidades<sup>64</sup>, registaram-se, contudo, as pressões em atmosferas ( $\text{atm} = 101.325 \text{ Pa}$ ) ou milímetros de mercúrio ( $\text{mm Hg} = 133.32 \text{ Pa}$ ) e as concentrações molares em  $\underline{M}$  ( $\underline{M} = \text{mol dm}^{-3}$ ).

Os valores das massas atômicas utilizados são os da "Tabela de Massas Atômicas Relativas de 1979"<sup>65</sup>.

C A P I T U L O 2

PREPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE COMPOSTOS

## 2.1 - PREPARAÇÃO DE DIALQUILDITIOCARBAMATOS DE DIALQUILAMÔNIO

Prepararam-se cinco dialquilditio-carbamatos de dialquilamônio com o grupo alquil, respectivamente etil, n-propil, iso-propil, n-butil e iso-butil, segundo o método descrito por Delépine<sup>45</sup> e posteriormente por Cavell<sup>66</sup>. Adicionou-se, a uma solução a 25% de dialquilamina em acetona, colocada num banho de gelo e sal, excesso ( $\approx 20\%$ ) de sulfureto de carbono tendo, de seguida, o volume da solução sido reduzido a cerca de metade fazendo borbulhar azoto na solução; os sólidos obtidos, de cor amarelo pálido, foram filtrados em vácuo e lavados várias vezes com éter de petróleo (p.e. 60-80°C) e, posteriormente, recristalizados de uma mistura (2:1) de acetona/éter de petróleo (p.e. 60-80°C) com excepção do dietilditio-carbamato de dietilamônio que foi recristalizado de éter etílico. Os compostos foram secos num exsiccador sobre gel de sílica, em vácuo e depois guardados em frascos de vidro escuro; os resultados das análises elementares estão registados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Resultados analíticos para os dialquilditio-carbamatos de dialquilamônio

R	valores teóricos			valores experimentais		
	%C	%H	%N	%C	%H	%N
Et	48.61	10.02	12.60	48.68	9.78	12.47
Pr	56.13	10.97	10.10	55.85	10.82	10.10
Pr <sup>i</sup>	56.13	10.97	10.10	55.90	10.95	10.03
Bu	61.04	11.45	8.37	59.80	10.98	8.06
Bu <sup>i</sup>	61.04	11.45	8.37	60.92	11.32	8.33

## 2.2 - PREPARAÇÃO DE DITIOCARBAMATOS METÁLICOS

### 2.2.1 - PREPARAÇÃO DE DIALQUILDITIOCARBAMATOS DE Cu(II), Ni(II), Fe(III) e Co(III)

Estes complexos foram preparados usando o método descrito por Coucouvanis<sup>6</sup>; adicionaram-se soluções aquosas ( $4 \times 10^{-2} M$ ) do sal metálico "AnalaR" respectivamente  $CuSO_4 \cdot 6H_2O$ ,  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  e  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  a uma solução aquosa contendo excesso de dialquilditiocarbamato de dialquilamônio (R = etil, n-propil, iso-propil e iso-butil), numa proporção de 3:1 para os dois primeiros metais mencionados e, de 4:1 para os restantes. Os complexos formados, fortemente corados, precipitaram imediatamente, filtraram-se em vácuo, lavaram-se diversas vezes com água quente e posteriormente foram recristalizados de acetona. Os complexos contendo o grupo n-butil, foram preparados a partir dos sais metálicos anteriormente indicados usando, contudo, um processo análogo ao seguidamente descrito para os complexos de crômio (III).

Os resultados das análises elementares dos complexos metálicos encontram-se registados na Tabela 2.2.

### 2.2.2 - PREPARAÇÃO DE DIALQUILDITIOCARBAMATOS DE Cr (III)

Os cinco complexos de crômio (III) estudados foram preparados pelo processo sugerido por Malatesta<sup>9</sup>. A uma solução contendo excesso de dialquilditiocarbamato de dialquilamônio em etanol, p.a. (seco sobre filtros moleculares durante vários dias), adicionou-se uma suspensão de cloreto de crômio anidro em etanol p.a. seco. A solução resultante foi aquecida, moderadamente, com agitação durante 2 a 3 horas, tempo necessário para precipitarem os respectivos complexos de cor azul violácea, que foram filtrados em vácuo e posteriormente recristalizados em clorofórmio.

Os resultados das análises elementares para os complexos metálicos encontram-se registados na Tabela 2.2.



Tabela 2.2 - Resultados analíticos para dialquilditiocarbamatos metálicos

Complexo (c)	valores teóricos			valores experimentais		
	%C	%H	%N	%C	%H	%N
$[\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$	33.36	5.60	7.78	33.32	5.66	7.97
$[\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNPr}_2)_2]$	40.40	6.78	6.73	40.26	6.67	6.77
$[\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNPr}_2^i)_2]$	40.40	6.78	6.73	41.83	6.70	6.67
$[\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNBu}_2)_2]$	46.16	7.68	5.93	45.98	7.60	5.82
$[\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^i)_2]$	46.16	7.68	5.93	46.02	7.63	5.72
$[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$	33.81	5.67	7.89	34.22	5.67	7.80
$[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNPr}_2)_2]$	40.88	6.86	6.81	41.01	6.77	6.85
$[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNPr}_2^i)_2]$	40.88	6.86	6.81	41.10	6.90	6.92
$[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNBu}_2)_2]$	46.25	7.76	5.99	45.81	7.59	6.21
$[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^i)_2]$	46.25	7.76	5.99	46.02	7.66	6.01
$[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$	36.00	6.04	8.39	35.71	5.89	8.19
$[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNPr}_2)_3]$	43.13	7.24	7.19	42.98	7.20	7.03
$[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNPr}_2^i)_3]$	43.13	7.24	7.19	43.02	7.05	7.12
$[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNBu}_2)_3]$	48.48	8.14	6.28	48.00	8.10	6.20
$[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^i)_3]$	48.48	8.14	6.28	48.24	8.12	6.25
$[\text{Cr}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$	36.27	6.09	8.46	36.20	6.01	8.39
$[\text{Cr}(\text{S}_2\text{CNPr}_2)_3]$	42.90	7.20	7.14	42.53	7.02	7.02
$[\text{Cr}(\text{S}_2\text{CNPr}_2^i)_3]$	42.90	7.20	7.14	42.35	7.18	7.10
$[\text{Cr}(\text{S}_2\text{CNBu}_2)_3]$	48.76	8.18	6.32	48.21	8.01	6.03
$[\text{Cr}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^i)_3]$	48.76	8.18	6.32	48.57	8.12	6.20
$[\text{Co}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$	35.77	6.00	8.34	35.81	5.79	8.08
$[\text{Co}(\text{S}_2\text{CNPr}_2)_3]$	42.90	7.20	7.15	40.56	7.32	7.33
$[\text{Co}(\text{S}_2\text{CNPr}_2^i)_3]$	42.90	7.20	7.15	41.04	7.05	7.45
$[\text{Co}(\text{S}_2\text{CNBu}_2)_3]$	48.25	8.10	6.25	47.98	8.01	6.10
$[\text{Co}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^i)_3]$	48.25	8.10	6.25	48.15	8.08	6.18

## 2.3 - PREPARAÇÃO DE SOLVENTES CALORIMÉTRICOS

### 2.3.1 - DIMETILFORMAMIDA

Dimetilformamida p.a. Merck foi utilizada sem qualquer purificação.

### 2.3.2 - TOLUENO

A purificação do tolueno foi realizada de acordo com métodos descritos na literatura<sup>6,7</sup>.

Tolueno "AnalaR" foi sucessivamente seco sobre cloreto de cálcio anidro e sobre sódio metálico e, finalmente, destilado, tendo-se recolhido a fração de ponto de ebulição 110°C a 760 mmHg.

### 2.3.3 - ETANOL

Etanol "AnalaR" foi seco sobre filtros moleculares e utilizado sem qualquer outra purificação.

## 2.4 - PREPARAÇÃO DE OUTROS REAGENTES CALORIMÉTRICOS

### 2.4.1 - SULFATO DE COBRE (II) COM CINCO MOLÉCULAS DE ÁGUA DE CRISTALIZAÇÃO

Sulfato de cobre (II), hidratado, AnalaR, foi pulverizado e, seguidamente, seco num exsiccador sobre gel de sílica. Fez-se o doseamento electrogravimétrico do cobre<sup>6,8</sup> que conduziu à composição  $\text{CuSO}_4 \cdot 5.00\text{H}_2\text{O}$ . O sal foi armazenado num frasco fechado, sob atmosfera de azoto seco. Análises periódicas mostraram que a sua composição se manteve inalterável.

### 2.4.2 - CLORETO DE NÍQUEL (II) COM SEIS MOLÉCULAS DE ÁGUA DE CRISTALIZAÇÃO

Cloreto de níquel (II), hidratado, AnalaR, foi pulverizado e seco num exsiccador sobre pastilhas de hidróxido de sódio. Por análise de níquel com EDTA<sup>6,9</sup>, confirmou-se a composição  $\text{NiCl}_2 \cdot 6.00\text{H}_2\text{O}$ . O sal foi armazenado num frasco

fechado sob azoto seco. Análises periódicas mostraram que a sua composição se manteve inalterável.

#### 2.4.3 - CLORETO DE CRÔMIO (III) COM SEIS MOLÉCULAS DE ÁGUA DE CRISTALIZAÇÃO

Cloreto de crômio (III), hidratado, AnalaR, foi pulverizado e seco num exsiccador sobre gel de sílica. O doseamento dicromatométrico do crômio<sup>6,8</sup> conduziu à composição  $\text{CrCl}_3 \cdot 6.00\text{H}_2\text{O}$ . O sal foi armazenado num frasco fechado em atmosfera de azoto seco. Análises periódicas mostraram que a sua composição se manteve inalterável.

#### 2.4.4 - SULFATO DE COBALTO (II) COM SEIS MOLÉCULAS DE ÁGUA DE CRISTALIZAÇÃO

Sulfato de cobalto (II), hidratado, AnalaR, foi pulverizado e seco num exsiccador sobre gel de sílica. A composição foi determinada por análise do cobalto com EDTA (cit. em<sup>70</sup>) tendo-se obtido resultados que conduzem à composição  $\text{CoSO}_4 \cdot 6.00\text{H}_2\text{O}$ . O sal foi armazenado num frasco fechado e em atmosfera de azoto seco. Análises periódicas mostraram que a sua composição se manteve inalterável.

#### 2.4.5 - CLORETOS DE FERRO (II) e (III)

Cloretos de ferro (II) e (III), anidros, obtidos comercialmente em ampolas, de CERAC, 99.99% puros, foram utilizados sem qualquer purificação.

#### 2.4.6 - DIALQUILAMINAS

Dialquilaminas, de fórmula geral  $\text{R}_2\text{NH}$ , com  $\text{R} = \text{Et}, \text{Pr}, \text{Pr}^i, \text{Bu}$  e  $\text{Bu}^i$ , p.a., Merck, foram previamente destiladas a pressão reduzida.

#### 2.4.7 - SULFURETO DE CARBONO

Sulfureto de carbono puro, BDH, foi utilizado sem qualquer purificação.

#### 2.4.8 - ÁCIDO CLORÍDRICO

Uma solução de ácido clorídrico 2.0000 M, a que corresponde a composição  $\text{HCl} \cdot 26.61\text{H}_2\text{O}^{71}$ , foi preparada por diluição de uma solução volumétrica de HCl B.D.H. em água desionizada.

#### 2.4.9 - ÁCIDO SULFÚRICO

Uma solução de ácido sulfúrico 1.0000 M, a que corresponde a composição  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 53.54\text{H}_2\text{O}^{71}$ , foi preparada por diluição de uma solução volumétrica de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  B.D.H. em água desionizada.

#### 2.4.10 - ÁGUA

Toda a água utilizada na preparação de soluções e em medições calorimétricas foi desionizada e bidestilada.

#### 2.5 - CONTROLE DE PUREZA

O controle de pureza dos diferentes dialquilditiocarbamatos de dialquilamônio, com excepção do dibutil, foi efectuado por espectroscopia de infra-vermelho, por comparação com espectros apresentados na literatura.

Análises elementares de carbono, hidrogénio e azoto foram efectuadas em diferentes laboratórios: Centro de Química Estrutural do Complexo Interdisciplinar I.S.T. (Lisboa), Departamento de Química da Universidade de Manchester (Inglaterra) ou "Microanalytical Service" do Departamento de Química da Universidade de Surrey (Inglaterra) e encontram-se registadas nas Tabelas 2.1 e 2.2.

C A P I T U L O 3

CALORIMETRIA DE SOLUÇÃO-REACÇÃO

### 3.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS

A calorimetria de reacção abrange uma larga área de investigação experimental em que se determinam variações de entalpia de uma reacção química, ou de um processo de dissolução. A determinação calorimétrica exacta de uma variação de entalpia é, por natureza, sempre comparativa. Assim, em calorimetria de solução-reacção o método de calibração internacionalmente reconhecido é o processo eléctrico.

A calorimetria de solução-reacção é utilizada, hoje em dia, para o estudo de processos químicos muito diversificados, razão pela qual se conhecem imensas variedades de calorímetros assim como a literatura científica trata profusamente aspectos teóricos e experimentais desses calorímetros<sup>72-77</sup>.

#### 3.1.1 - DESCRIÇÃO DO CALORÍMETRO

O calorímetro de solução-reacção utilizado neste trabalho foi construído no Porto, tendo já sido descrito por M.D. Ribeiro da Silva<sup>78</sup> constituindo uma versão modificada dos calorímetros de solução-reacção existentes nos Laboratórios da Universidade de Manchester<sup>79</sup>, Instituto Superior Técnico (Lisboa)<sup>80</sup> e Universidade de Surrey<sup>81</sup>.

O banho calorimétrico, com uma capacidade de aproximadamente 65dm<sup>3</sup>, é mantido a 25.000 ± 0.001°C por um controlador de temperatura TRONAC PTC 40.

O vaso calorimétrico (Fig. 3.1) é um vaso Dewar de vidro, A, de 150 cm<sup>3</sup> de capacidade, com uma tampa em latão na qual estão suspensos um suporte para as ampolas, B, um quebra ampolas, C, um agitador de pás, D, em vidro, um tubo de vidro para alojar a probe do termómetro de quartzo, E, e um tubo de vidro que contém uma resistência de aquecimento, R<sub>h</sub>. O agitador de vidro está ligado, através de um cabo flexível, a um motor SPNL, permitindo uma velocidade de rotação entre 20 e 2800 r.p.m. nos dois sentidos.

A temperatura no interior do vaso calorimétrico é medida com um termómetro de quartzo, Hewlett-Packard 2804-A, acoplado a um registador térmico, Hewlett-Packard 5150-A.

O sistema de calibração eléctrica, cujo esquema é apresentado na Fig. 3.2, é constituído por uma resistência de aquecimento,  $R_h$ , de  $49.98 \Omega$ , uma caixa de resistências de precisão Cropico, RBB4 (que permite variar a intensidade da corrente entre 0 e 100 mA), uma resistência,  $R_p$ , de  $10.000 \pm 0.005 \Omega$ , nos extremos da qual é possível medir com exactidão e precisão a intensidade de corrente eléctrica que percorre o circuito, através de um Potenciómetro de Precisão D.C., Cropico P10-7 acoplado a um Detector de Zero ao Centro D.C., Cropico NDZ, e alimentado por uma Fonte de Alimentação, Cropico P10-7/S.

O tempo de passagem da corrente eléctrica é medido com um relógio digital, CFUP, com precisão de  $10^{-2}$ s e um relógio mecânico, Jaquet, com precisão de 0.1 s.

O sistema de calibração possui ainda uma resistência de dissipação de  $10 \Omega$ ,  $R_D$ , e uma fonte de alimentação de Corrente Contínua, AA 0500 Ether, Ltd., com tensão de saída de 30 V.

### 3.1.2 - CALIBRAÇÃO

O calorímetro foi calibrado electricamente, fazendo passar uma corrente eléctrica, previamente seleccionada, na resistência de aquecimento, durante um período de tempo conhecido e determinando a correspondente variação de temperatura. Todo o calor dissipado por efeito Joule na resistência de aquecimento é suposto ser absorvido pelo calorímetro e seu conteúdo.

Assim, numa calibração eléctrica, a resistência  $R_h$  é percorrida durante um tempo  $t$ , por uma corrente de intensidade  $I$ . A tensão aplicada à resistência de aquecimento e o tempo de passagem da corrente são previamente ajustados de acordo com o desejado. Assim, é possível definir um valor da constante de calibração do calorímetro e seu conteúdo,  $\epsilon$ , para o sistema em estudo pela expressão

$$\epsilon = \frac{R_h I^2 t}{\Delta T_{ad}} \quad (3.1)$$

em que  $\Delta T_{ad}$  é a variação de temperatura corrigida para o processo adiabático.

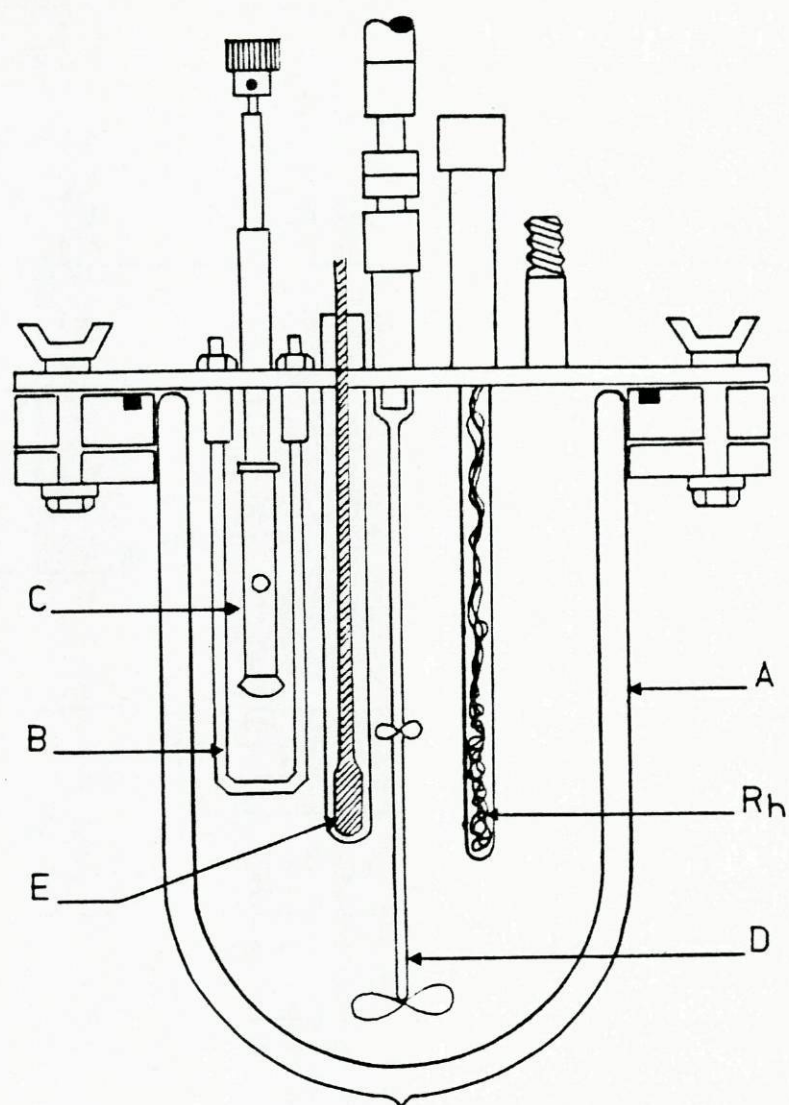


Figura 3.1 - Calorímetro de solução reacção - Vaso calorimétrico



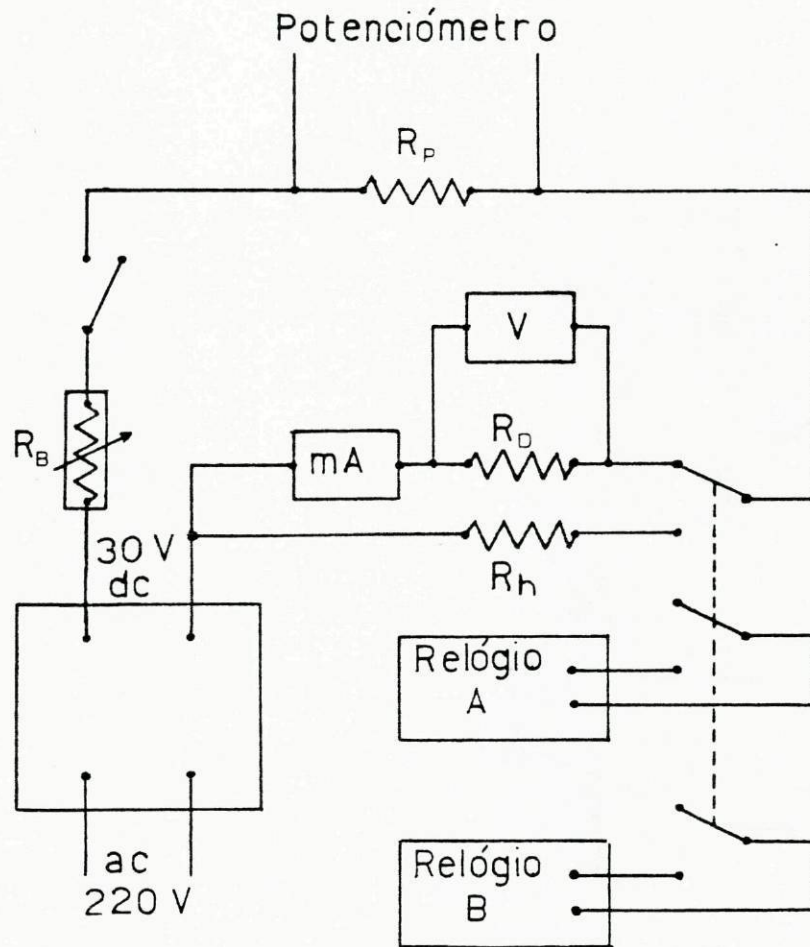


Figura 3.2 - Sistema de calibração elétrica

### 3.1.3 - REACÇÃO QUÍMICA PADRÃO

A utilização de reacções teste, com valores de entalpias de reacção bem definidos, é de grande importância como meio de verificar que o funcionamento de um dado calorímetro não é afectado por erros sistemáticos. Como exemplo de alguns destes erros citam-se efeitos de evaporação e condensação, perdas de calor pela resistência de aquecimento, etc.

O uso de reacções teste é de particular importância não só em calorímetros recém-construídos, como na verificação periódica e sistemática de qualquer destes aparelhos.

A reacção química padrão mais usada para teste de funcionamento e calibração de calorímetros de solução-reacção foi sugerida, em 1964, por Irving e Wadsö<sup>82</sup> e consiste na reacção do tris(hidroximetil) aminometano, (2-amino-2-hidroximetil-1,3-propanodiol), geralmente designado por "TRIS" ou "THAM" com uma solução de ácido clorídrico 0.1 M. A supracitada reacção tem sido alvo de diversos estudos<sup>83-86</sup> e, embora se tenham também apresentado outras reacções padrão alternativas, assim como se tenha questionado as características do THAM como substância padrão, um trabalho de Vanderzee<sup>87</sup> parece mostrar que o THAM continua a possuir boas qualidades como padrão termoquímico, emitindo contudo recomendações e normas para o seu uso.

Os resultados de uma série de 5 determinações efectuadas, com o calorímetro usado neste trabalho, encontram-se registados na Tabela 3.2, encontrando-se em boa concordância com valores da literatura<sup>82, 83, 85-89</sup> resumidos na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Valores da literatura para a variação de entalpia da reacção de THAM com HCl 0.1 M

$\Delta H/kJ\ mol^{-1}$	Ano	Referência
$-29.273 \pm 0.021$	1964	82
$-29.744 \pm 0.006$	1969	88
$-29.735 \pm 0.003$	1970	83
$-29.765 \pm 0.033$	1975	89
$-29.739 \pm 0.010$	1977	85
$-29.771 \pm 0.032$	1977	86
$-29.773 \pm 0.008$	1981	87

Tabela 3.2 - Entalpia de reacção de THAM com HCl 0.1 M

m/g	$10^3 n / \text{mol}$	$\Delta T / \text{K}$	$\epsilon / \text{JK}^{-1}$	$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$
0.37079	3.06084	0.1539	592.12	-29.772
0.36030	2.97424	0.1492	592.45	-29.720
0.36390	3.00400	0.1508	592.25	-29.731
0.35670	2.94453	0.1477	592.74	-29.732
0.36784	3.03649	0.1522	592.99	-29.723

$\bar{\Delta H} = -29.736 \pm 0.016 \text{ kJ mol}^{-1}$

#### 3.1.4 - O EQUIVALENTE ENERGÉTICO DO CALORÍMETRO

Utilizando como líquido calorimétrico a água, mediu-se o valor do equivalente energético do calorímetro, isto é da capacidade calorífica do calorímetro e seu conteúdo. A precisão desta constante é uma indicação da precisão total das determinações experimentais efectuadas, pelo que a sua redeterminação, periódica, fornece uma indicação quantitativa da reprodutibilidade e funcionamento do calorímetro. Neste trabalho efectuaram-se determinações em duas condições experimentais diferentes, registando-se os respectivos valores na Tabela 3.3 (85 mA, 5 minutos) e na Tabela 3.4 (100 mA, 3,5 minutos).

Tabela 3.3 - Determinação do equivalente energético do calorímetro  
(I = 85 mA, t = 300 s.)

$\Delta T / \text{K}$	$\epsilon / \text{JK}^{-1}$
0.1810	593.15
0.1810	593.09
0.1808	593.50
0.1810	592.37
0.1807	593.47

valor médio =  $593.12 \pm 0.40 \text{ J}$

Tabela 3.4 - Determinação do equivalente energético do calorímetro  
(I = 100 mA, t = 210 s)

$\Delta T / K$	$\epsilon / JK^{-1}$
0.1862	593.65
0.1740	593.30
0.1747	593.34
0.1742	595.02
0.1743	593.90
valor médio = $593.82 \pm 0.61 J$	

### 3.1.5 - MÉTODO DE CÁLCULO DE $\Delta T_{ad}$

Hã vários métodos de cálculo de  $\Delta T_{ad}$ , variação de temperatura observada se o processo fosse adiabático<sup>73,76,77,90</sup> sendo os mais utilizados os de Re ghault - Pfaundler e o método gráfico que, de seguida, se expõem resumidamente.

Considerando uma representação da variação de temperatura com o tempo para uma reacção típica, representada na Fig. 3.3, podemos considerar três períodos distintos: um período inicial a-b e um período final c-d, em que a variação de temperatura é unicamente devida à transferência de calor entre o calorímetro e o banho e ao calor de agitação, e o período de reacção em que a variação de temperatura é principalmente devida à reacção. As linhas horizontais superiores representam a temperatura do banho,  $T_j$ , e a temperatura de convergência,  $T_\infty$ , isto é a temperatura a que o calorímetro ficaria ao fim de um tempo infinito, se a temperatura do banho e a velocidade de agitação permanecessem constantes.

Designando por  $T_b$  e  $T_c$  a temperatura do calorímetro, respectivamente, no princípio e no fim do período reaccional, então a variação de temperatura observada será  $T_c - T_b$ . Esta variação de temperatura tem que ser corrigida tendo em conta o calor de agitação e as trocas de calor com o banho termotático. Esta correcção é calculada a partir do gráfico da Fig. 3.3, supondo constante a velocidade,  $u$ , de aumento de temperatura do calorímetro devido ao calor de agitação e que a velocidade de aumento de temperatura devida a tro-

cas de calor com o banho  $\bar{e}$  proporcional  $\bar{a}$  diferen $\bar{c}$ a entre as temperaturas do calor $\bar{i}$ metro e do banho (lei de Newton). Ent $\bar{a}$ o a velocidade de aumento de temperatura motivada por estas duas causas  $\bar{e}$  dada pela equa $\bar{c}$ o

$$\frac{dT}{dt} = u + k (T_j - T) \quad (3.2)$$

em que  $k$   $\bar{e}$  a constante de arrefecimento do calor $\bar{i}$ metro. Outra express $\bar{a}$ o equi- valente  $\bar{e}$  obtida facilmente pela condi $\bar{c}$ o de, para  $t = t_\infty$ ,  $dT/dt = 0$

$$T_j = T_\infty - \frac{u}{k} \quad (3.3)$$

Substituindo o valor de  $T_j$  dado por esta express $\bar{a}$ o na eq. (3.2) obtem-se

$$\frac{dT}{dt} = k (T_\infty - T) \quad (3.4)$$

As constantes  $u$  e  $k$  ou  $T_\infty$  e  $k$  podem ser calculadas a partir dos per $\bar{i}$ odos inicial e final. Representando por  $g_i$  e  $g_f$  os valores de  $dT/dt$  para as temperatu- ras  $T_i$  e  $T_f$  dos per $\bar{i}$ odos inicial e final, respectivamente, obtem-se, a partir das equa $\bar{c}$ oes (3.2) e (3.4)

$$k = \frac{g_i - g_f}{T_f - T_i} \quad (3.5)$$

$$u = g_f + k (T_f - T_j) \quad (3.6)$$

$$T_\infty = \frac{g_f}{k} + T_f = \frac{g_i T_f - g_f T_i}{g_i - g_f} \quad (3.7)$$

Uma terceira express $\bar{a}$ o de  $dT/dt$ , que n $\bar{a}$ o envolve  $u$ ,  $T_j$  nem  $T_\infty$ , pode ser obtida combinando as equa $\bar{c}$ oes (3.2) e (3.6)

$$\frac{dT}{dt} = g_f + k (T_f - T) \quad (3.8)$$

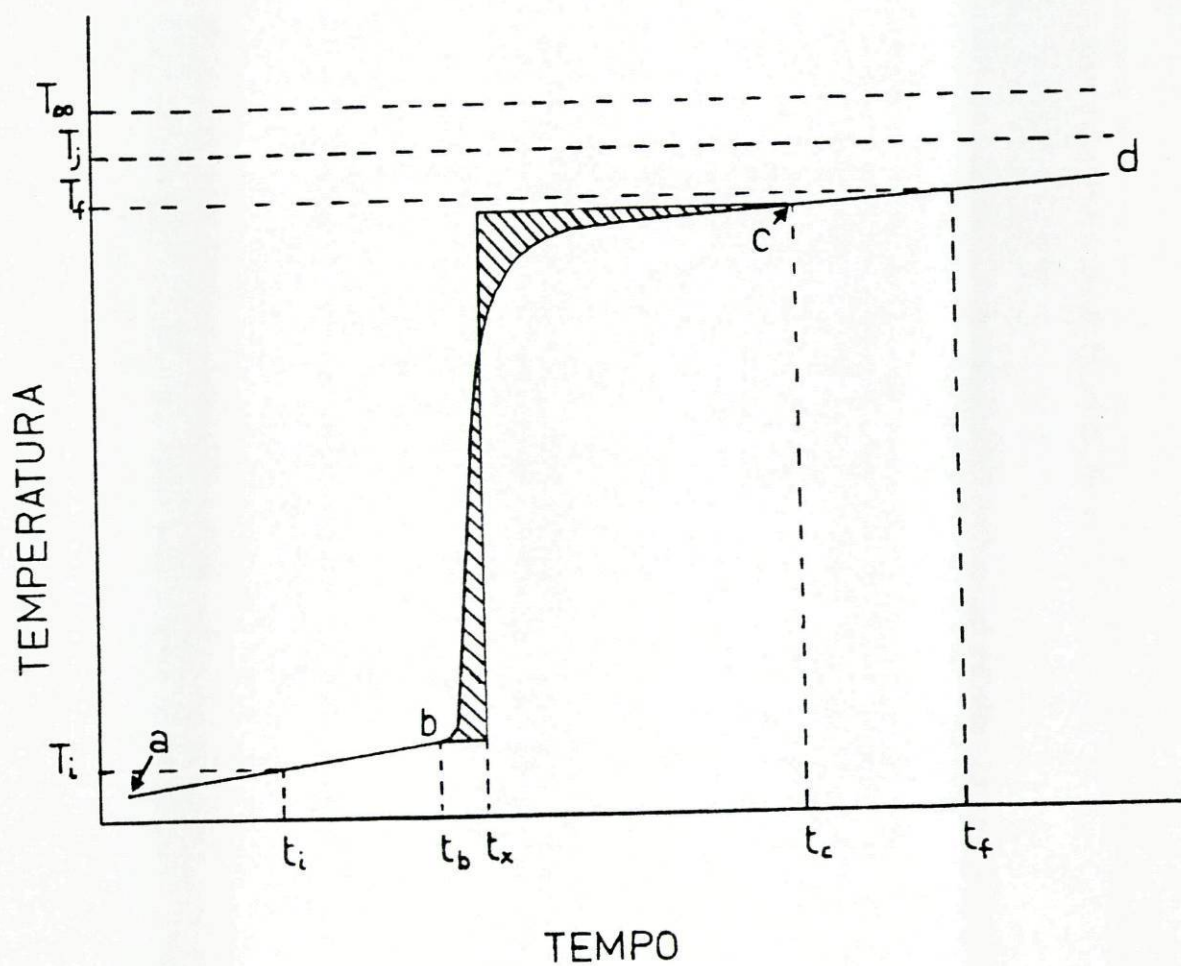


Figura 3.3 - Curva de temperatura - tempo para uma reacção exotérmica típica

A correcção  $\Delta T$  que deve ser adicionada à variação de temperatura observada ( $T_c - T_b$ ) para eliminar o efeito do calor de agitação e das trocas de calor com o banho termostático, pode ser obtida integrando qualquer uma das equações (3.2), (3.4) ou (3.8). As expressões resultantes para  $\Delta T$  são, respectivamente, as equações (3.9), (3.10) e (3.11)

$$\begin{aligned} \Delta T &= -u (t_c - t_b) - k \int_{t_b}^{t_c} (T_j - T) dt & (3.9) \\ &= -[u + k (T_j - T_m)] (t_c - t_b) \end{aligned}$$

$$\Delta T = -k \int_{t_b}^{t_c} (T_\infty - T) dt = -k (T_\infty - T_m) (t_c - t_b) \quad (3.10)$$

$$\begin{aligned} \Delta T &= -g_f (t_c - t_b) - k \int_{t_b}^{t_c} (T_f - T) dt & (3.11) \\ &= -[g_f + k (T_f - T_m)] (t_c - t_b) \end{aligned}$$

Nestas expressões,  $T_m$  representa a temperatura média das paredes do calorímetro no período reaccional. Não havendo nenhuma expressão analítica simples para a relação entre a variação de temperatura e o tempo, durante o período da reacção, o valor de  $T_m$  tem que ser determinado por integração numérica ou gráfica.

O método de Regnault-Pfaundler pode ser usado quando  $n$  valores de temperatura,  $T_r$ , são medidos em iguais intervalos de tempo,  $\Delta t$ , durante o período da reacção; a temperatura média é então dada por

$$\begin{aligned} T_m &= \left\{ \sum_{r=2}^{n-1} T_r + \frac{T_b - T_c}{2} \right\} \frac{\Delta T}{t_c - t_b} & (3.12) \\ &= \left\{ \sum_{r=2}^{n-1} T_r + \frac{T_b - T_c}{2} \right\} \frac{1}{n-1} \end{aligned}$$

Então

$$\Delta T_{ad} = T_c - T_b + \Delta T \quad (3.13)$$

Em que  $\Delta T$  pode ser obtido por qualquer uma das equações (3.9), (3.10) ou (3.11) e  $T_m$  pode ser obtido pela equação (3.12). Considerando a variação de  $T = f(t)$  linear nos períodos inicial e final, os valores de  $g_i$  e  $g_f$  podem ser calculados pelo método dos mínimos quadrados e os valores de  $T_i$  e  $T_f$  por extrapolação numérica.

O método gráfico de Dickinson<sup>77</sup> para obter  $\Delta T$ , consiste em encontrar um valor de  $t_x$  tal que

$$-g_b (t_x - t_b) - g_c (t_c - t_x) = k \left( \int_{t_b}^{t_c} (T - T_\infty) dt \right) = \Delta T \quad (3.14)$$

Dickinson provou que estas condições são satisfeitas se as duas áreas tracejadas da Fig. 3.3 forem iguais. Logo, o método de determinar  $t_x$  consiste em representar graficamente  $T = f(t)$  e encontrar por tentativas um valor  $t_x$  tal que as áreas acima referidas sejam iguais. Para reacções extremamente rápidas, em que a curva é exponencial,  $T_m$  ocorrerá no instante correspondente a 63% do calor total posto em jogo, por isso, na prática, faz-se a extrapolação no instante correspondente a  $0.6 (T_f - T_i)$ .

Segundo Wadsö<sup>76</sup> para reacções rápidas e calibrações, em que o período reaccional não exceda 5 minutos, ambos os métodos dão idênticos resultados, não devendo, contudo, o método gráfico ser utilizado para períodos de reacção mais longos.

No presente trabalho, uma vez que todas as reacções estudadas são rápidas, utilizou-se o método gráfico, tendo-se, para confirmação de resultados, nalguns casos também utilizado o método de Regnault-Pfaundler, através da utilização de um programa proveniente do Grupo de Termoquímica da Universidade de Manchester, com algumas adaptações para um mini-computador COMMODORE 8096.

### 3.1.6 - CÁLCULO DA VARIACÃO DE ENTALPIA DE UMA REACÇÃO

Os valores da variação de entalpia molar de dissolução/reacção apresentados neste trabalho, foram calculados a partir da expressão

$$\Delta H = \frac{\epsilon \Delta T_{ad}}{n},$$



em que:

- $\epsilon$  - valor da constante de calibração do calorímetro e conteúdo para o sistema em estudo (ver 3.1.2),
- $\Delta T_{ad}$  - variação de temperatura corrida para a reacção (ver 3.1.5),
- $n$  - número de moles de reagente utilizado.

### 3.1.7 - O INTERVALO DE INCERTEZA

A amplitude dos erros sistemáticos associados a determinações termoquímicas depende de diferentes factores inerentes ao equipamento usado, ao material em estudo e às próprias reacções a serem estudadas.

O valor da entalpia de qualquer reacção, no presente trabalho,  $\Delta H_R$  é tomado como a média de pelo menos cinco determinações independentes e o desvio padrão da média  $\sigma_R$ , calculado por

$$\sigma_R = \left[ \frac{\delta^2}{n(n-1)} \right]^{1/2}$$

em que  $\delta^2$  é a soma dos quadrados dos desvios  $\delta$  (relativamente à média) e  $n$  o número total de determinações independentes.

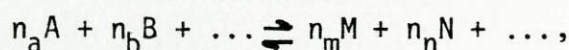
No presente trabalho adopta-se a sugestão de Rossini<sup>73</sup>, em que cada medição termoquímica deve ter associada um intervalo de incerteza que, por convenção<sup>91</sup>, deve ser duas vezes o desvio padrão da média. Assim, todos os resultados são expressos na forma

$$\Delta H_R \pm 2 \sigma_R,$$

o que corresponde a um grau de confiança de 95%.

### 3.2 - DETERMINAÇÕES EXPERIMENTAIS

A variação de entalpia a 298.15 K, para uma reacção reversível e heterogênea, r, representada pela equação



pode ser medida, indirectamente, por calorimetria de solução-reacção usando um solvente apropriado, em que todos os componentes sejam solúveis. Os reagentes puros A, B, ..., nas respectivas proporções estequiométricas, são sucessivamente dissolvidos num dado volume de solvente puro, a 298.15 K e são medidas as respectivas entalpias de dissolução, respectivamente  $\Delta H_a$ ,  $\Delta H_b$ , .... De modo análogo, os produtos puros M, N, ..., nas respectivas proporções estequiométricas, são sucessivamente dissolvidos em igual volume do mesmo solvente puro a 298.15K e os correspondentes valores de  $\Delta H$  são sucessivamente medidos. Os dois sistemas são termodinamicamente equivalentes, desde que se atinja o equilíbrio em ambos os sistemas durante o tempo da experiência. Assim, pela lei de Hess, calcula-se  $\Delta H_r$

$$\Delta H_r = [n_a \Delta H_a + n_b \Delta H_b + \dots] - [n_n \Delta H_n + n_m \Delta H_m + \dots]$$

A entalpia de formação padrão de qualquer dos componentes pode ser calculada, a 298.15 K, se se conhecer o valor correspondente para todos os outros componentes, pela expressão

$$- \Delta H_x^0 = [n_a \Delta H_A^0 + n_b \Delta H_B^0 + \dots] - [n_n \Delta H_N^0 + n_m \Delta H_M^0 + \dots]$$

em que  $\Delta H_x^0$  é a entalpia de formação padrão do composto x.

#### 3.2.1 - PARÂMETROS TERMODINÂMICOS AUXILIARES

Na tabela 3.5 encontram-se registados os valores dos parâmetros termodinâmicos utilizados no cálculo das entalpias de formação padrão dos ditiocarbamatos de dialquilamônio e dos dialquilditiocarbamatos metálicos estudados.

Tabela 3.5 - Entalpias de formação padrão a 298.15 K

COMPOSTO	$\Delta H_f^0 / \text{kJ mol}^{-1}$	REF.
H <sub>2</sub> O (l)	- 285.830 ± 0.042	92
HCl em 26.61H <sub>2</sub> O (l)	- 886.87 ± 0.01 <sup>(a)</sup>	92
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> em 53.54H <sub>2</sub> O (l)	- 164.44 ± 0.01 <sup>(a)</sup>	92
CS <sub>2</sub> (l)	89.7 ± 0.7	92
FeCl <sub>3</sub> (c)	- 399.49 ± 0.26	92
FeCl <sub>2</sub> (c)	- 341.79 ± 0.21	92
CoSO <sub>4</sub> ·6.00H <sub>2</sub> O (c)	-2683.6 ± 2.1	92
CrCl <sub>3</sub> ·6.00H <sub>2</sub> O (c)	-2455.8 ± 8.4 <sup>(b)</sup>	92
NiCl <sub>2</sub> ·6.00H <sub>2</sub> O (c)	-2103.17 ± 0.21	92
CuSO <sub>4</sub> ·5.00H <sub>2</sub> O (c)	-2279.65 ± 0.21	92
Et <sub>2</sub> NH (l)	- 103.8 ± 1.3	93
Pr <sub>2</sub> NH (l)	- 153.6 ± 2.0 <sup>(c)</sup>	
Pr <sub>2</sub> <sup>i</sup> NH (l)	- 175.3 ± 2.0 <sup>(c)</sup>	
Bu <sub>2</sub> NH (l)	- 204.3 ± 2.5 <sup>(c)</sup>	
Bu <sub>2</sub> <sup>i</sup> NH (l)	- 211.0 ± 2.5 <sup>(c)</sup>	
Et <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> (c)	- 248.9 ± 2.1	este trabalho
Pr <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> S <sub>2</sub> CNPr <sub>2</sub> (c)	- 348.2 ± 3.2	este trabalho
Pr <sub>2</sub> <sup>i</sup> NH <sub>2</sub> S <sub>2</sub> CNPr <sub>2</sub> <sup>i</sup> (c)	- 343.5 ± 2.9	este trabalho
Bu <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> S <sub>2</sub> CNBu <sub>2</sub> (c)	- 448.9 ± 3.6	este trabalho
Bu <sub>2</sub> <sup>i</sup> NH <sub>2</sub> S <sub>2</sub> CNBu <sub>2</sub> <sup>i</sup> (c)	- 458.2 ± 3.6	este trabalho

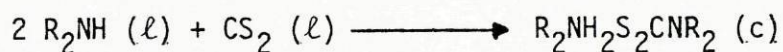
(a) Valores obtidos por interpolação gráfica.

(b) Por medida da condutibilidade molar de uma solução 10<sup>-3</sup>M do cloreto de cromo (III) com seis moléculas de água de cristalização utilizado, verificou-se que correspondia ao isômero de estrutura [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>Cl]Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O para o qual não há, na literatura, valor para a entalpia de formação padrão, pelo que o valor foi estimado a partir dos valores das entalpias de formação padrão existentes na literatura para outros isômeros, por considerações estruturais.

- (c) Os valores adoptados para as entalpias de formação das amins secundárias no estado líquido foram calculados a partir de valores de entalpias de formação no estado gasoso calculados a partir de parâmetros estruturais<sup>93</sup> e de valores de  $\Delta H_{\text{vap}}^0$  de Wadsö<sup>95</sup> (ver Apêndice 1).

### 3.2.2 - DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DAS ENTALPIAS DE FORMAÇÃO PADRÃO DE DIALQUIL-DITIOCARBAMATOS DE DIALQUILAMÔNIO

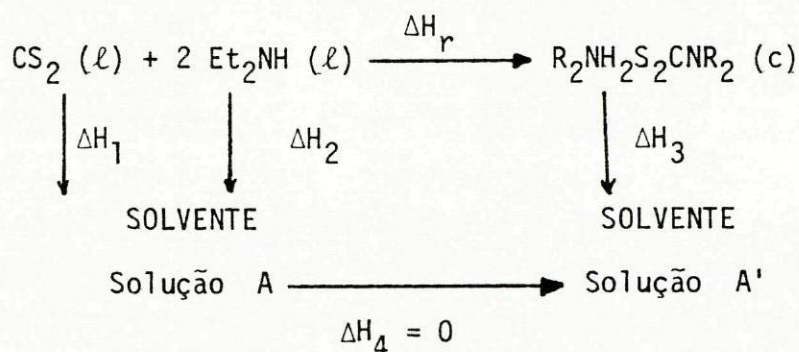
As entalpias de formação padrão de dialquilditio-carbamatos de dialquilamônio com o grupo alquil, R=etil, n-propil, iso-propil, n-butil e iso-butil foram determinadas a partir da reacção representada por



Inicialmente utilizou-se como solvente calorimétrico tolueno, no estudo do composto com o grupo R=etil; os resultados obtidos foram confirmados usando-se outros solventes como dimetilformamida, pura, Merck, tendo-se concluído que a dimetilformamida parecia ser um bom solvente para todos os cinco compostos, por nele todos os componentes serem satisfatoriamente solúveis e as reacções de dissolução ou formação rápidas, desde que as condições fossem rigorosamente mantidas, ainda assim os valores determinados foram posteriormente confirmados por calorimetria de combustão em bomba rotativa (CAP. 4).

O diagrama termoquímico utilizado nas determinações efectuadas, está representado no esquema 3.1.

ESQUEMA 3.1



$$\Delta H_r = \Delta H_1 + 2 \Delta H_2 - \Delta H_3 + \Delta H_4$$

Ao solvente calorimétrico adicionou-se  $\approx 0.2 \text{ cm}^3$  de  $\text{CS}_2$  (l) pois, como se viu em (2.1), o composto forma-se em excesso de sulfureto de carbono e assim garante-se a sua formação quantitativa. Em seguida adicionaram-se, sucessivamente, quantidades estequiométricas de amina (ampola calorimétrica) e sulfureto de carbono (microseringa) e mediram-se as respectivas entalpias de dissolução,  $\Delta H_1$  e  $\Delta H_2$ . A uma segunda quantidade do mesmo solvente, com o mesmo excesso de sulfureto de carbono, adicionou-se uma ampola contendo o respectivo dialquilditiocarbamato de dialquilamônio e mediu-se o valor  $\Delta H_3$ . Usou-se como base de estequiometria  $6 \times 10^{-4} \text{ mol}$  de composto. Os resultados experimentais, valores de  $\Delta H_r$  e calculos das respectivas entalpias de formação padrão encontram-se seguidamente apresentadas. A identidade das duas soluções finais A e A' foi confirmada por traçado de espectros de infra-vermelho.

### 3.2.2.1 - Determinação experimental da entalpia de formação padrão do dietilditiocarbamato de dietilamônio

Os valores das diferentes determinações experimentais efectuadas, encontram-se registados nas Tabelas 3.6, 3.7 e 3.8, conduzindo ao cálculo de

$$\Delta H_r = -130.98 \pm 0.63 \text{ kJ mol}^{-1}$$

A partir deste valor e dos valores das entalpias de formação padrão relevantes registados na Tabela 3.5, calculou-se

$$\Delta H_f^0 (\text{Et}_2\text{NH}_2\text{S}_2 \text{CNEt}_2, \text{c}) = -248.9 \pm 2.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

### 3.2.2.2 - Determinação experimental da entalpia de formação dos dialquilditiocarbamatos de dialquilamônio com o grupo alquil, R = n-propil, iso-propil, n-butil, iso-butil

Os valores das diferentes determinações experimentais efectuadas, encontram-se registados nas Tabelas 3.9 a 3.17.

Tabela 3.6 - Entalpia de dissolução de  $\text{CS}_2$  (l) em tolueno ( $130 \text{ cm}^3$ ) +  $0.2 \text{ cm}^3 \text{ CS}_2$  (l)

massa/g	$10^2 n / \text{mol}$	$\epsilon / \text{JK}^{-1}$	$\Delta T / \text{K}$	$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$
1.263	1.658	263.17	0.0880	1.400
1.263	1.658	263.63	0.0622	0.989
1.263	1.658	263.67	0.0801	1.274
1.263	1.658	259.55	0.0665	1.041
1.263	1.658	259.51	0.0874	1.368

$$\Delta H_1 = + 1.21 \pm 0.17 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tabela 3.7 - Entalpia de dissolução de  $\text{Et}_2\text{NH}$  (l) em tolueno ( $130 \text{ cm}^3$ ) +  $0.2 \text{ cm}^3 \text{ CS}_2$  (l) +  $\text{CS}_2$  (l)

massa/g	$10^3 n / \text{mol}$	$\epsilon / \text{JK}^{-1}$	$\Delta T / \text{K}$	$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$
0.2039	2.7878	260.68	0.54034	-50.526
0.2040	2.7892	259.39	0.54818	-50.979
0.2020	2.7618	257.85	0.54409	-50.797
0.1976	2.7017	258.87	0.52105	-49.926
0.2036	2.7837	259.58	0.54341	-50.673

$$\Delta H_2 = -50.58 \pm 0.36 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tabela 3.8 - Entalpia de dissolução de  $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{S}_2\text{CN Et}_2$  (c) em tolueno ( $130 \text{ cm}^3$ ) +  $0.2 \text{ cm}^3 \text{ CS}_2$  (l)

massa/g	$10^3 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.2937	1.320	259.54	0.16026	31.510
0.3185	1.432	263.35	0.16790	30.878
0.3038	1.366	259.16	0.16446	31.202
0.3278	1.474	255.61	0.17596	30.514
0.3194	1.436	257.28	0.17346	31.078
$\Delta H_3 = +31.04 \pm 0.33 \text{ kJ mol}^{-1}$				

Tabela 3.9 - Entalpia de dissolução de  $\text{CS}_2$  (l) em DMF ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  $0.2 \text{ cm}^3 \text{ CS}_2$  (l)

massa/g	$10^2 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.94153	1.2367	303.70	0.1535	3.769
0.89709	1.1784	304.20	0.1425	3.679
0.91906	1.2072	301.69	0.1457	3.641
0.40275	0.52902	300.14	0.0670	3.801
0.70038	0.91997	310.39	0.1127	3.802
0.70035	0.91993	308.24	0.1092	3.660
$\Delta H_1 = + 3.73 \pm 0.06 \text{ kJ mol}^{-1}$				

Tabela 3.10 - Entalpia de dissolução de  $\text{Pr}_2\text{NH} (\ell)$  em  
 $\text{DMF} (120 \text{ cm}^3) + 0.2 \text{ cm}^3 \text{CS}_2 (\ell) + \text{CS}_2 (\ell)$

massa/g	$10^3 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.32034	3.1657	306.85	0.5786	-56.083
0.32604	3.2221	306.05	0.5940	-56.421
0.25651	2.5349	306.45	0.4642	-56.118
0.28609	2.8301	304.04	0.5240	-56.294
0.22198	2.1937	302.99	0.4065	-56.145

$$\Delta H_2 = -56.21 \pm 0.13 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tabela 3.11 - Entalpia de dissolução de  $\text{Pr}_2\text{NH}_2\text{S}_2\text{CNPr}_2 (\text{c})$  em  
 $\text{DMF} (120 \text{ cm}^3) + 0.2 \text{ cm}^3 \text{CS}_2 (\ell)$

massa/g	$10^2 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.21861	7.8488	315.15	0.0549	22.069
0.15170	5.4465	312.24	0.0382	22.071
0.15023	5.3938	312.67	0.0380	22.028
0.14864	5.3367	313.87	0.0375	22.055
0.15917	5.7147	313.42	0.0400	21.938

$$\Delta H_3 = +22.03 \pm 0.05 \text{ kJ mol}^{-1}$$



Tabela 3.12 - Entalpia de dissolução de  $\text{Pr}_2^i \text{NH} (\ell)$  em  
 $\text{DMF} (120 \text{ cm}^3) + 0.2 \text{ cm}^3 \text{CS}_2 (\ell) + \text{CS}_2 (\ell)$

massa/g	$10^3 n / \text{mol}$	$\epsilon / \text{JK}^{-1}$	$\Delta T / \text{K}$	$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$
0.28521	2.8185	304.03	0.1342	-14.475
0.25973	2.5668	304.37	0.1197	-14.194
0.26739	2.6424	305.50	0.1272	-14.706
0.23087	2.2816	305.04	0.1103	-14.747
0.31329	3.0961	306.65	0.1419	-14.055

$$\Delta H_2 = -14.44 \pm 0.28 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tabela 3.13 - Entalpia de dissolução de  $\text{Pr}_2^i \text{NH}_2\text{S}_2\text{CNPr}_2^i$  em  
 $\text{DMF} (120 \text{ cm}^3) + \text{CS}_2 (\ell) 0.2 \text{ cm}^3$

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon / \text{JK}^{-1}$	$\Delta T / \text{K}$	$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$
0.20314	7.2934	310.04	0.1343	57.083
0.19958	7.1656	308.49	0.1336	57.517
0.19643	7.0525	310.42	0.1305	57.440
0.19694	7.0708	310.87	0.1313	57.726
0.20094	7.2144	311.53	0.1331	57.475

$$\Delta H_3 = +57.45 \pm 0.21 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tabela 3.14 - Entalpia de dissolução de  $\text{Bu}_2\text{NH}$  ( $\ell$ ) em  
 $\text{DMF}$  ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  $\text{CS}_2$  ( $\ell$ )  $0.2 \text{ cm}^3$  +  $\text{CS}_2$  ( $\ell$ )

massa/g	$10^3 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.28409	2.1980	310.11	0.3822	-54.347
0.27746	2.1467	311.90	0.3798	-55.182
0.28378	2.1956	309.17	0.3926	-55.283
0.27550	2.1315	306.82	0.3820	-54.987
0.26451	2.0465	309.50	0.3605	-54.520

$\Delta H_2 = -54.86 \pm 0.37 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.15 - Entalpia de dissolução de  $\text{Bu}_2\text{NH}_2\text{S}_2\text{CNBu}_2$  (c) em  
 $\text{DMF}$  ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  $\text{CS}_2$  ( $\ell$ )  $0.2 \text{ cm}^3$

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.18976	5.6707	306.10	0.0608	32.819
0.18985	5.6734	309.25	0.0600	32.705
0.18810	5.6211	309.78	0.0602	33.176
0.19419	5.8031	309.51	0.0620	33.068
0.19036	5.6886	307.01	0.0612	33.029

$\Delta H_3 = +32.96 \pm 0.17 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.16 - Entalpia de dissolução de  $\text{Bu}_2^i\text{NH}$  (l) em  
 $\text{DMF}$  ( $120\text{ cm}^3$ ) +  $\text{CS}_2$  (l)  $0.2\text{ cm}^3$  +  $\text{CS}_2$  (l)

massa/g	$10^3 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.31076	2.4043	309.21	0.3874	-49.822
0.30222	2.3383	310.39	0.3770	-50.044
0.29867	2.3108	309.69	0.3742	-50.150
0.31259	2.4185	308.46	0.3925	-50.060
0.30238	2.3395	308.06	0.3814	-50.022

$\Delta H_2 = -50.02 \pm 0.11\text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.17 - Entalpia de dissolução de  $\text{Bu}_2^i\text{NH}_2\text{S}_2\text{CNBu}_2^i$  (c) em  
 $\text{DMF}$  ( $120\text{ cm}^3$ ) +  $\text{CS}_2$  (l)  $0.2\text{ cm}^3$

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.20116	6.0113	300.19	0.0406	20.275
0.20475	6.1186	301.57	0.0414	20.405
0.21654	6.4710	302.88	0.0440	20.595
0.19111	5.7110	301.23	0.0383	20.202
0.18969	5.6686	300.41	0.0381	20.191

$\Delta H_3 = +20.33 \pm 0.15\text{ kJ mol}^{-1}$

Para cada reacção calcularam-se os valores de  $\Delta H_r$  para a equação representada no esquema 3.1 (ver Tabela 3.18) e, com auxílio dos valores das entalpias de formação padrão relevantes registados na tabela 3.5, calcularam-se as entalpias de formação padrão dos diferentes dialquilditiocarbamatos de dialquilamônio que se encontram registadas na Tabela 3.18.

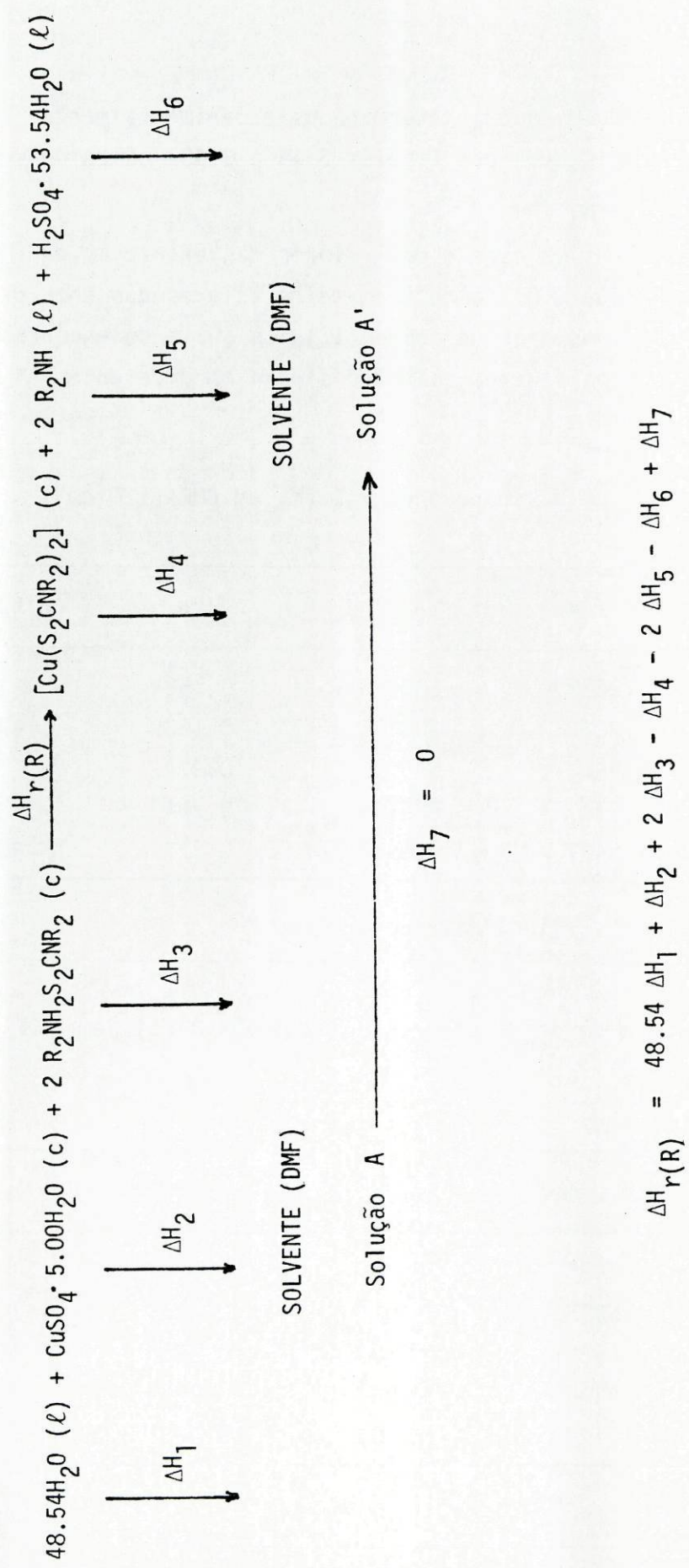
Tabela 3.18 - Entalpias de formação padrão de dialquilditiocarbamatos de dialquilamônio

R	$\Delta H_r / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H_f^{\circ} \text{R}_2\text{NH}_2\text{S}_2\text{CNR}_2 \text{ (c) / kJ mol}^{-1}$
Pr	$- 130.72 \pm 0.20$	$- 348.2 \pm 3.2$
Pr <sup>i</sup>	$- 82.60 \pm 0.45$	$- 343.5 \pm 2.9$
Bu	$- 139.31 \pm 0.55$	$- 458.2 \pm 3.6$
Bu <sup>i</sup>	$- 116.64 \pm 0.22$	$- 488.9 \pm 3.6$

### 3.2.3 - DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DAS ENTALPIAS DE FORMAÇÃO PADRÃO DE DIALQUILDITIOCARBAMATOS DE COBRE (II)

As entalpias de formação padrão de dialquilditiocarbamatos de cobre (II), com o grupo alquil, R = etil, n-propil, iso-propil, n-butil e iso-butil, foram calculadas a partir da determinação experimental da entalpia padrão da reacção indicada no esquema seguidamente apresentado, tendo-se usado, como solvente calorimétrico, dimetilformamida ( $120 \text{ cm}^3$ ), solvente em que todos os componentes se dissolvem rapidamente e em que o complexo se forma, sendo a reacção de formação igualmente rápida; a base de estequiometria usada, foi de  $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$  de complexo.

ESQUEMA 3.2



A partir dos valores de  $\Delta H_1$  a  $\Delta H_6$  determinados experimentalmente, para os diferentes complexos, e registados nas Tabelas 3.19 a 3.40, calculou-se para cada complexo o valor de  $\Delta H_{r(R)}$ .

A partir destes valores e dos valores das entalpias de formação padrão relevantes da Tabela 3.5, calcularam-se os valores das entalpias de formação padrão dos vários complexos de cobre (II), os quais se encontram registados, conjuntamente com os valores calculados para os diferentes  $\Delta H_{r(R)}$  na Tabela 3.41.

Tabela 3.19 - Entalpia de dissolução de  $H_2O$  ( $\ell$ ) em DMF ( $120\text{ cm}^3$ )

massa/g	$10^2 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.25034	1.3890	303.95	0.1582	-3.462
0.31046	1.7233	305.66	0.1932	-3.427
0.35253	1.9568	299.91	0.2242	-3.434
0.39177	2.1747	309.65	0.2349	-3.372
0.35070	1.9467	303.24	0.2230	-3.474

$$\Delta H_1 = -3.43 \pm 0.04$$

Tabela 3.20 - Entalpia de dissolução de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5.00\text{H}_2\text{O}$  (c) em DMF ( $120\text{ cm}^3$ ) +  $H_2O$  ( $\ell$ )

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.12109	4.8498	289.01	0.0247	14.719
0.11440	4.5819	289.64	0.0235	14.855
0.11630	4.6580	286.92	0.0236	15.399
0.11023	4.4149	289.87	0.0225	14.773
0.11765	4.7120	283.07	0.0250	15.019

$$\Delta H_2 = + 14.95 \pm 0.24 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tabela 3.21 - Entalpia de dissolução de  $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{S}_2\text{CN Et}_2$  (c) em  
 $\text{DMF (120 cm}^3) + \text{H}_2\text{O (l)} + \text{CuSO}_4 \cdot 5.00\text{H}_2\text{O (c)}$

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.16699	7.5080	288.57	0.0295	-11.607
0.18035	8.1086	302.68	0.0321	-11.982
0.17847	8.0241	292.45	0.0332	-12.100
0.17462	7.8510	286.78	0.0325	-11.872
0.18335	8.2435	290.01	0.0342	-12.031

$\Delta H_3 = -11.92 \pm 0.17 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.22 - Entalpia de dissolução de  $[\text{Cu (S}_2\text{CN Et}_2)_2]$  (c) em  $\text{DMF (120 cm}^3)$

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.14645	4.0672	297.19	0.0475	32.881
0.14528	4.0347	308.67	0.0435	33.279
0.14269	3.9627	305.62	0.0378	33.009
0.14271	3.9633	305.21	0.0430	33.114
0.12835	3.5645	305.20	0.0386	33.050

$\Delta H_4 = +33.07 \pm 0.13 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.23 - Entalpia de dissolução de  $\text{Et}_2\text{NH}$  ( $\ell$ ) em  
DMF ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{CN Et}_2)_2]$  (c)

massa/g	$10^3 n / \text{mol}$	$\epsilon / \text{JK}^{-1}$	$\Delta T / \text{K}$	$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$
0.07813	1.0682	297.19	0.0025	0.696
0.06201	0.84783	308.67	0.0020	0.728
0.07008	0.95037	296.82	0.0037	0.625
0.05106	0.69811	305.62	0.0027	0.657
0.06724	0.91933	312.21	0.0020	0.679

$\Delta H_5 = +0.68 \pm 0.03 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.24 - Entalpia de dissolução de  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 53.54\text{H}_2\text{O}$  ( $\ell$ ) em  
DMF ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{CN Et}_2)_2]$  (c) +  $\text{Et}_2\text{NH}$  ( $\ell$ )

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon / \text{JK}^{-1}$	$\Delta T / \text{K}$	$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$
0.40035	3.7676	310.16	0.3802	-294.30
0.41365	3.8928	312.32	0.3670	-294.44
0.38230	3.5978	312.78	0.3375	-293.41
0.40941	3.8529	310.20	0.3660	-294.67
0.40092	3.7730	306.78	0.3620	-294.34

$\Delta H_6 = -294.23 \pm 0.43 \text{ kJ mol}^{-1}$



Tabela 3.25 - Entalpia de dissolução de  $\text{Pr}_2\text{NH}_2\text{S}_2\text{CN Pr}_2$  (c) em  
 DMF ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  $\text{H}_2\text{O}$  (l) +  $\text{CuSO}_4 \cdot 5.00\text{H}_2\text{O}$  (c)

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.22896	8.2204	303.93	0.0337	-12.460
0.21439	7.6973	302.25	0.0318	-12.487
0.21799	7.8343	300.57	0.0335	-12.853
0.21829	7.8375	300.43	0.0339	-12.995
0.22017	7.9049	302.90	0.0330	-12.645

$\Delta H_3 = -12.69 \pm 0.20 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.26 - Entalpia de dissolução de  $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{CN Pr}_2)_2]$  (c) em DMF ( $120 \text{ cm}^3$ )

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.16655	4.0018	308.27	0.0463	35.666
0.16685	4.0090	301.72	0.0475	35.749
0.16325	3.9234	299.00	0.0472	35.971
0.16500	3.9645	303.38	0.0471	36.043
0.16510	3.9669	303.53	0.0470	35.962

$\Delta H_4 = +35.88 \pm 0.14 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.27 - Entalpia de dissolução de  $\text{Pr}_2\text{NH}$  (l) em  
DMF ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{CN Pr}_2)_2]$  (c)

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.09577	9.4644	302.21	0.0084	2.682
0.08358	8.2597	308.27	0.0074	2.762
0.11474	11.339	303.53	0.0103	2.757
0.07622	7.5324	301.72	0.0068	2.724
0.11603	11.467	299.00	0.0102	2.713

$\Delta H_5 = +2.73 \pm 0.03 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.28 - Entalpia de dissolução de  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 53.54\text{H}_2\text{O}$  (l) em  
DMF ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{CN Pr}_2)_2]$  (c) +  $\text{Pr}_2\text{NH}$  (l)

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.36556	3.4402	307.21	0.3114	-278.08
0.45161	4.2500	309.51	0.3810	-277.47
0.41717	3.9259	312.13	0.3492	-277.63
0.41447	3.9005	309.46	0.3500	-277.68
0.43291	4.0741	309.30	0.3660	-277.86

$\Delta H_6 = -277.24 \pm 0.21 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.29 - Entalpia de dissolução de  $\text{Pr}_2^i\text{NH}_2\text{CN Pr}_2^i$  (c) em  
 DMF ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\ell$ ) +  $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{CN Pr}_2^i)_2]$  (c)

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.22135	7.9472	311.59	0.0954	-37.404
0.21893	7.8603	307.49	0.0965	-37.750
0.21764	7.8140	310.67	0.0948	-37.691
0.21423	7.6916	306.44	0.0948	-37.769
0.21961	7.8848	307.20	0.0970	-37.792
$\Delta H_3 = -37.68 \pm 0.14 \text{ kJ mol}^{-1}$				

Tabela 3.30 - Entalpia de dissolução de  $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{CN Pr}_2^i)_2]$  (c) em DMF ( $120 \text{ cm}^3$ )

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.16748	4.0241	305.59	0.0373	28.326
0.16563	3.9797	304.65	0.0368	28.171
0.16920	4.0655	305.50	0.0375	28.179
0.16523	3.9701	307.67	0.0364	28.209
0.16536	3.9732	305.53	0.0365	28.068
$\Delta H_4 = +28.19 \pm 0.08 \text{ kJ mol}^{-1}$				

Tabela 3.31 - Entalpia de dissolução de  $\text{Pr}_2^i\text{NH} (\ell)$  em  
 DMF ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{CN Pr}_2^i)_2] (\text{c})$

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.09873	9.7569	305.53	0.0067	2.098
0.09351	9.2410	305.50	0.0064	2.116
0.12187	12.044	305.65	0.0082	2.081
0.08289	8.1915	305.50	0.0057	2.126
0.13880	13.717	305.59	0.0095	2.116

$\Delta H_5 = +2.11 \pm 0.02 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.32 - Entalpia de dissolução de  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 53.54\text{H}_2\text{O} (\ell)$  em  
 DMF ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{CN Pr}_2^i)_2] (\text{c})$  +  $\text{Pr}_2^i\text{NH} (\ell)$

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.39841	3.7494	309.76	0.3340	-276.59
0.41731	3.9273	309.78	0.3506	-276.55
0.39979	3.7641	309.49	0.3360	-276.26
0.37267	3.5072	309.28	0.3127	-275.75
0.39556	3.7226	309.84	0.3322	-276.41

$\Delta H_6 = -276.31 \pm 0.28 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.33 - Entalpia de dissolução de  $\text{Bu}_2\text{NH}_2\text{S}_2\text{CN Bu}_2$  (c) em  
 DMF ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  $\text{H}_2\text{O}$  (l) +  $\text{CuSO}_4 \cdot 5.00\text{H}_2\text{O}$  (c)

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.26598	7.9484	303.23	0.0200	-7.630
0.26014	7.7739	305.80	0.0195	-7.671
0.25180	7.5246	300.50	0.0210	-8.386
0.24669	7.3719	302.87	0.0193	-7.929
0.25888	7.7362	305.50	0.0207	-8.174

$\Delta H_3 = -7.96 \pm 0.28 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.34 - Entalpia de dissolução de  $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{CN Bu}_2)_2]$  (c) em DMF ( $120 \text{ cm}^3$ )

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.19057	4.0349	313.21	0.0554	43.004
0.18740	3.9678	313.21	0.0550	43.416
0.18047	3.8211	312.72	0.0528	43.212
0.18153	3.8435	311.93	0.0532	43.176
0.17963	3.8033	310.52	0.0526	42.945

$\Delta H_4 = +43.15 \pm 0.16 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.35 - Entalpia de dissolução de  $\text{Bu}_2\text{NH}$  (l) em  
 $\text{DMF}$  ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{CN Bu}_2)_2]$  (c)

massa/g	$10^3 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.13256	1.0256	313.21	0.0146	4.459
0.10700	0.82785	309.72	0.0120	4.490
0.18799	1.4545	312.00	0.0210	4.505
0.13523	1.0463	312.50	0.0150	4.480
0.15186	1.1749	312.40	0.0168	4.467

$\Delta H_5 = +4.48 \pm 0.02 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.36 - Entalpia de dissolução de  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 53.54\text{H}_2\text{O}$  (l) em  
 $\text{DMF}$  ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{CN Bu}_2)_2]$  (c) +  $\text{Bu}_2\text{NH}$  (l)

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.37276	3.5080	312.77	0.3164	-282.10
0.41857	3.9391	314.55	0.3506	-279.97
0.35657	3.3556	312.50	0.3032	-282.36
0.37303	3.5105	312.46	0.3161	-281.35
0.37191	3.6227	314.55	0.3223	-279.85

$\Delta H_6 = -281.13 \pm 0.52 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.37 - Entalpia de dissolução de  $\text{Bu}_2^i\text{NH}_2\text{S}_2\text{CN Bu}_2^i$  (c) em  
 $\text{DMF (120 cm}^3) + \text{H}_2\text{O (l)} + \text{CuSO}_4 \cdot 5.00\text{H}_2\text{O (c)}$

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.25449	7.6050	309.23	0.0472	-19.123
0.25487	7.6164	300.92	0.0488	-19.281
0.25820	7.7159	303.93	0.0494	-19.458
0.26908	8.0410	293.93	0.0533	-19.483
0.26658	7.9663	294.94	0.0516	-19.104

$\Delta H_3 = -19.29 \pm 0.16 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.38 - Entalpia de dissolução de  $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{CN Bu}_2^i)_2]$  (c) em  $\text{DMF (120 cm}^3)$

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.19058	4.0351	301.50	0.0239	17.858
0.18939	4.0100	297.60	0.0236	17.515
0.18323	3.8795	301.75	0.0230	17.889
0.18779	3.9761	299.54	0.0240	18.080
0.17920	3.7942	304.65	0.0223	17.905

$\Delta H_4 = +17.85 \pm 0.18 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.39 - Entalpia de dissolução de  $\text{Bu}_2^i\text{NH}$  ( $\ell$ ) em  
 DMF ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{CN Bu}_2^i)_2]$  (c)

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.11612	8.9841	301.50	0.0130	4.363
0.12251	9.4785	297.60	0.0140	4.396
0.12668	9.8012	301.75	0.0142	4.372
0.15987	12.369	299.54	0.0180	4.359
0.16440	12.720	304.65	0.0180	4.311

$$\Delta H_5 = +4.36 \pm 0.02$$

Tabela 3.40 - Entalpia de dissolução de  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 53.54\text{H}_2\text{O}$  ( $\ell$ ) em  
 DMF ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{CN Bu}_2^i)_2]$  (c) +  $\text{Bu}_2^i\text{NH}$  ( $\ell$ )

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.34508	3.2475	310.92	0.2822	-270.18
0.34749	3.2702	309.15	0.2853	-269.71
0.33811	3.1819	311.50	0.2767	-270.69
0.36683	3.4522	310.27	0.2982	-268.01
0.36282	3.4145	310.65	0.2976	-270.76

$$\Delta H_6 = -269.9 \pm 1.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$



Tabela 3.41 - Estudo termoquímico de dialquilditio-carbamatos de cobre (II)

R	$\Delta H_{r(R)}/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H_f^0 \{[\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2], \text{c}\}/\text{kJ mol}^{-1}$
Et	+ 84.42 $\pm$ 0.63	- 169.6 $\pm$ 3.6
n-Pr	+ 59.48 $\pm$ 0.86	- 293.4 $\pm$ 5.4
Pr <sup>i</sup>	+ 17.00 $\pm$ 0.50	- 283.0 $\pm$ 5.0
n-Bu	+ 61.55 $\pm$ 0.77	- 409.9 $\pm$ 6.3
Bu <sup>i</sup>	+ 53.2 $\pm$ 1.1	- 386.2 $\pm$ 6.3

### 3.2.4 - DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DAS ENTALPIAS DE FORMAÇÃO PADRÃO DE DIALQUILDITIOCARBAMATOS DE NÍQUEL (II)

As entalpias de formação padrão de cinco dialquilditio-carbamatos de níquel (II), em que os ligandos são os mesmos que se usaram para os complexos de cobre (II) (ver 3.2.3) foram determinadas por um processo inteiramente análogo, usando o mesmo solvente e a mesma base de estequiometria, de acordo com o esquema apresentado na página seguinte.

Os valores das entalpias de dissolução-reacção das diferentes espécies, necessários ao cálculo dos vários  $\Delta H_{r(R)}$  dos complexos em estudo, encontram-se registados nas Tabelas 3.42 a 3.62.

Assim, os valores das entalpias de formação padrão dos complexos cristalinos foram calculados pela equação

$$\Delta H_{r(R)} = \Delta H_f^0 [\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2] (\text{c}) + 2 \Delta H_f^0 \text{R}_2\text{NH} (\ell) + 2 \Delta H_f^0 \text{HCl em } 26.61\text{H}_2\text{O} + 6 \Delta H_f^0 \text{H}_2\text{O} (\ell) - \Delta H_f^0 \text{NiCl}_2 \cdot 6.00\text{H}_2\text{O} (\ell) - 2 \Delta H_f^0 \text{R}_2\text{NH}_2\text{S}_2\text{CNR}_2 (\text{c})$$

Na Tabela 3.63, encontram-se resumidos os valores calculados para os diferentes  $\Delta H_{r(R)}$  e  $\Delta H_f^0 \{[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2], \text{c}\}$  relativos aos complexos estudados.

## ESQUEMA 3.3

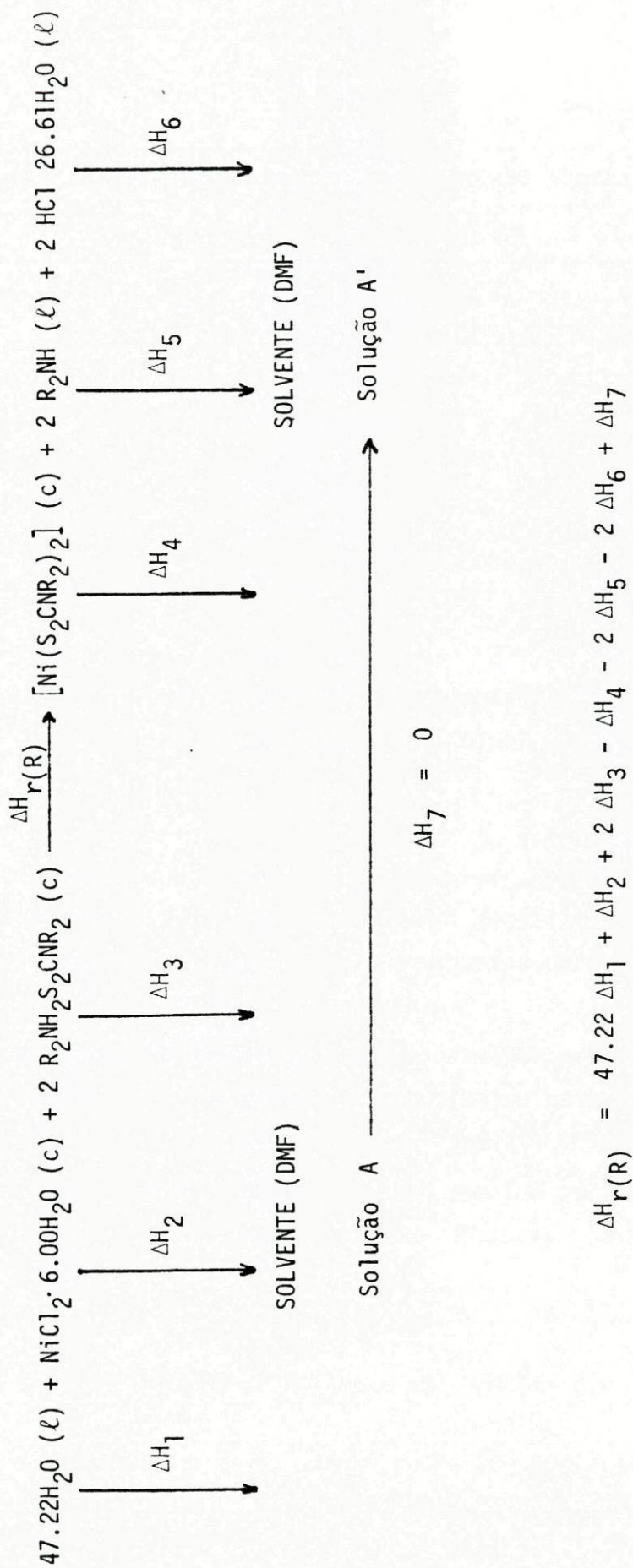


Tabela 3.42 - Entalpia de dissolução de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6.00\text{H}_2\text{O}$  (c) em  
DMF ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  $\text{H}_2\text{O}$  (l)

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon / \text{JK}^{-1}$	$\Delta T / \text{K}$	$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$
0.10974	4.6167	312.41	0.0518	-35.053
0.11987	5.0429	313.11	0.0557	-34.584
0.11933	5.0202	310.61	0.0565	-34.958
0.11289	4.7493	311.60	0.0583	-34.576
0.14643	6.1603	307.44	0.0695	-34.685

$\Delta H_2 = -34.77 \pm 0.20 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.43 - Entalpia de dissolução de  $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{S}_2\text{CN Et}_2$ (c) em  
DMF ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  $\text{H}_2\text{O}$  (l) +  $\text{NiCl}_2 \cdot 6.00\text{H}_2\text{O}$  (c)

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon / \text{JK}^{-1}$	$\Delta T / \text{K}$	$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$
0.17174	7.7215	300.05	0.0070	2.720
0.17117	7.6959	302.30	0.0070	2.755
0.16110	7.2432	303.10	0.0065	2.720
0.17739	7.9756	301.52	0.0070	2.646
0.17180	7.7242	300.40	0.0071	2.761

$\Delta H_3 = +2.72 \pm 0.04 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.44 - Entalpia de dissolução de  $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CN Et}_2)_2]$  (c) em DMF ( $120 \text{ cm}^3$ )

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.16683	4.6961	302.85	0.0404	26.054
0.16011	4.5070	300.05	0.0390	25.964
0.15496	4.3620	303.53	0.0374	26.025
0.15842	4.4594	300.36	0.0387	26.066
0.16774	4.7217	303.39	0.0405	26.023

$\Delta H_4 = +26.03 \pm 0.04 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.45 - Entalpia de dissolução de  $\text{Et}_2\text{NH}$  (ℓ) em DMF ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CN Et}_2)_2]$  (c)

massa/g	$10^3 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.15910	2.1753	300.50	0.0090	1.243
0.07824	1.0697	299.85	0.0045	1.261
0.06644	0.90839	303.50	0.0037	1.236
0.07528	1.0293	302.06	0.0043	1.262
0.08213	1.1229	303.53	0.0048	1.297

$\Delta H_5 = +1.26 \pm 0.02 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.46 - Entalpia de dissolução de  $\text{HCl} \cdot 26.61\text{H}_2\text{O} (\ell)$  em  
 $\text{DMF} (120 \text{ cm}^3) + [\text{Ni}(\text{S}_2\text{CN Et}_2)_2] (\text{c}) + \text{Et}_2\text{NH} (\ell)$

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.32958	6.3891	305.17	0.3530	-168.61
0.40758	7.9001	307.17	0.4343	-168.84
0.37898	7.3467	307.17	0.4008	-167.58
0.37719	7.3120	306.22	0.4016	-168.19
0.42266	8.1935	309.50	0.4440	-167.72

$\Delta H_6 = -168.19 \pm 0.48 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.47 - Entalpia de dissolução de  $\text{Pr}_2\text{NH}_2\text{S}_2\text{CN Pr}_2 (\text{c})$  em  
 $\text{DMF} (120 \text{ cm}^3) + \text{H}_2\text{O} (\ell) + \text{NiCl}_2 \cdot 6.00\text{H}_2\text{O} (\text{c})$

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.21873	7.8609	294.20	0.0036	1.347
0.22134	7.9547	294.29	0.0037	1.369
0.21039	7.5612	300.54	0.0035	1.391
0.21434	7.7031	305.04	0.0035	1.386
0.21189	7.6151	304.36	0.0035	1.399

$\Delta H_3 = +1.38 \pm 0.02 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.48 - Entalpia de dissolução de  $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CN Pr}_2)_2]$  (c) em DMF ( $120 \text{ cm}^3$ )

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.16567	4.0274	300.87	0.0416	31.738
0.16039	3.8990	300.98	0.0405	31.173
0.16168	3.9304	305.70	0.0400	31.111
0.16516	4.0150	303.05	0.0413	31.783
0.15266	3.7110	299.70	0.0393	31.078

$$\Delta H_4 = +31.38 \pm 0.37 \text{ kJ mol}^{-1}$$
Tabela 3.49 - Entalpia de dissolução de  $\text{Pr}_2\text{NH}$  (l) em DMF ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CN Pr}_2)_2]$  (c)

massa/g	$10^3 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.11849	1.1710	299.87	0.0106	2.714
0.12961	1.2809	300.87	0.0110	2.584
0.12838	1.2687	300.98	0.0109	2.586
0.09604	0.94911	305.70	0.0080	2.577
0.08961	0.8556	300.05	0.0080	2.713

$$\Delta H_5 = +2.64 \pm 0.06 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tabela 3.50 - Entalpia de dissolução de  $\text{HCl} \cdot 26.61\text{H}_2\text{O} (\ell)$  em  
 $\text{DMF} (120 \text{ cm}^3) + [\text{Ni}(\text{S}_2\text{CN Pr}_2)_2] (\text{c}) + \text{Pr}_2\text{NH} (\ell)$

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.36144	7.0067	310.25	0.3860	-170.92
0.39706	7.6972	310.55	0.4258	-171.79
0.37332	7.2370	313.24	0.3963	-171.53
0.34075	6.6056	310.02	0.3660	-171.77
0.40700	7.8899	312.24	0.4310	-171.53

$\Delta H_6 = -171.40 \pm 0.38 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.51 - Entalpia de dissolução de  $\text{Pr}_2^i\text{NH}_2\text{S}_2\text{CN Pr}_2^i (\text{c})$  em  
 $\text{DMF} (120 \text{ cm}^3) + \text{H}_2\text{O} (\ell) + \text{NiCl}_2 \cdot 6.00\text{H}_2\text{O} (\text{c})$

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.21208	7.6219	305.02	0.0362	-14.486
0.21651	7.7811	305.67	0.0367	-14.417
0.21711	7.8027	305.05	0.0379	-14.817
0.21811	7.8386	305.00	0.0384	-14.941
0.21930	7.8814	306.00	0.0373	-14.482

$\Delta H_3 = -14.63 \pm 0.20 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.52 - Entalpia de dissolução de  $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CN Pr}_2^i)_2]$  (c) em DMF ( $120 \text{ cm}^3$ )

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.15768	3.8331	329.72	0.0198	17.032
0.15862	3.8560	333.77	0.0194	16.792
0.16822	4.0894	328.57	0.0205	16.471
0.15451	3.7561	323.94	0.0195	16.818
0.15607	3.7940	330.70	0.0193	16.864

$\Delta H_4 = +16.80 \pm 0.18 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.53 - Entalpia de dissolução de  $\text{Pr}_2^i \text{NH} (\ell)$  em  
DMF ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CN Pr}_2^i)_2]$  (c)

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.08036	7.9415	333.77	0.0060	2.522
0.14141	13.975	325.53	0.0112	2.609
0.07788	7.6964	323.94	0.0061	2.568
0.12904	12.904	325.74	0.0100	2.554
0.09274	9.1649	327.32	0.0071	2.542

$\Delta H_5 = +2.56 \pm 0.03 \text{ kJ mol}^{-1}$



Tabela 3.54 - Entalpia de dissolução de  $\text{HCl} \cdot 26.61\text{H}_2\text{O}$  (l) em  
 $\text{DMF}$  ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CN Pr}_2^i)_2]$  (c) +  $\text{Pr}_2^i \text{NH}$  (l)

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.38358	7.4359	320.55	0.4070	-175.45
0.34774	6.7405	321.70	0.3680	-175.63
0.38862	7.5336	321.25	0.4131	-176.16
0.39296	7.6177	317.82	0.4205	-175.44
0.37253	7.2217	320.42	0.3953	-175.39

$\Delta H_6 = -175.61 \pm 0.16 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.55 - Entalpia de dissolução de  $\text{Bu}_2\text{NH}_2\text{S}_2\text{CN Bu}_2$  (c) em  
 $\text{DMF}$  ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  $\text{H}_2\text{O}$  (l) +  $\text{NiCl}_2 \cdot 6.00\text{H}_2\text{O}$  (c)

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.26635	7.9595	310.05	0.0171	6.661
0.27290	8.1552	311.58	0.0175	6.686
0.26465	7.9087	312.23	0.0168	6.632
0.26696	7.9778	313.50	0.0166	6.523
0.26882	8.0334	309.85	0.0170	6.557

$\Delta H_3 = +6.61 \pm 0.06 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.56 - Entalpia de dissolução de  $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CN Bu}_2)_2]$  (c) em DMF ( $120 \text{ cm}^3$ )

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.18565	3.9714	306.85	0.0472	36.469
0.18501	3.9577	300.66	0.0495	37.604
0.18396	3.9352	300.42	0.0506	38.575
0.18541	3.9662	307.73	0.0498	38.635
0.18411	3.9384	303.17	0.0486	37.411

$$\Delta H_4 = +37.74 \pm 0.80 \text{ kJ mol}^{-1}$$
Tabela 3.57 - Entalpia de dissolução de  $\text{Bu}_2\text{NH}$  ( $\ell$ ) em DMF ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CN Bu}_2)_2]$  (c)

massa/g	$10^3 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.14060	1.0878	300.25	0.0153	4.223
0.13275	1.0271	301.27	0.0142	4.165
0.12533	0.96967	300.01	0.0134	4.146
0.13475	1.0426	302.15	0.0145	4.202
0.12236	0.94669	300.01	0.0134	4.246

$$\Delta H_5 = +4.20 \pm 0.03 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tabela 3.58 - Entalpia de dissolução de  $\text{HCl} \cdot 26.61\text{H}_2\text{O}$  (ℓ) em  
DMF ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CN Bu}_2)_2]$  (c)

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.39872	7.7294	322.54	0.4020	-167.75
0.37491	7.2678	325.76	0.3715	-166.52
0.41093	7.9661	320.52	0.4160	-167.38
0.38607	7.4842	326.66	0.3825	-166.95
0.38033	7.3729	324.25	0.3813	-167.69

$\Delta H_6 = -167.26 \pm 0.46 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.59 - Entalpia de dissolução de  $\text{Bu}_2^i \text{NH}_2\text{S}_2\text{CN Bu}_2^i$  (c) em  
DMF ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  $\text{H}_2\text{O}$  (ℓ) +  $\text{NiCl}_2 \cdot 6.00\text{H}_2\text{O}$  (c)

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.26562	7.9377	300.90	0.0194	-7.354
0.26403	7.8902	302.79	0.0188	-7.215
0.26667	7.9691	301.05	0.0191	-7.215
0.26154	7.8158	301.98	0.0189	-7.302
0.26512	7.9228	300.72	0.0190	-7.212

$\Delta H_3 = -7.26 \pm 0.06 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.60 - Entalpia de dissolução de  $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CN Bu}_2^i)_2]$  (c) em DMF ( $120 \text{ cm}^3$ )

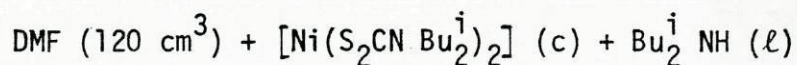
massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.18472	3.9515	306.94	0.0310	24.080
0.18353	3.9260	305.67	0.0311	24.214
0.18692	3.9986	308.39	0.0310	23.909
0.17668	3.7796	307.47	0.0293	23.836
0.18138	3.8800	308.14	0.0300	23.825

$\Delta H_4 = +23.97 \pm 0.15 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.61 - Entalpia de dissolução de  $\text{Bu}_2^i \text{NH}$  (l) em  
DMF ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CN Bu}_2^i)_2]$  (c)

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.12608	9.7547	306.94	0.0126	3.965
0.11172	8.6437	305.67	0.0112	3.961
0.14941	11.560	310.39	0.0152	4.081
0.14312	11.073	307.47	0.0144	3.998
0.11843	9.1629	306.64	0.0119	3.982

$\Delta H_5 = +4.00 \pm 0.04 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.62 - Entalpia de dissolução de HCl 26.61H<sub>2</sub>O (ℓ) em

massa/g	10 <sup>4</sup> n / mol	ε/JK <sup>-1</sup>	ΔT/K	ΔH/kJ mol <sup>-1</sup>
0.41412	8.0279	319.51	0.4187	-166.64
0.38395	7.4431	325.25	0.3825	-167.15
0.41239	7.9944	321.67	0.4177	-168.07
0.41413	8.0281	328.42	0.4097	-167.60
0.39550	7.6107	320.20	0.3955	-166.40

$\Delta H_6 = -167.17 \pm 0.60 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.63 - Estudo termoquímico de dialquilditiocarbamatos de níquel (II)

R	ΔH <sub>r(R)</sub> / kJ mol <sup>-1</sup>	ΔH <sub>f</sub> <sup>o</sup> {[Ni(S <sub>2</sub> CNR <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ],c}/kJmol <sup>-1</sup>
Et	+116.54 ± 0.76	-233.0 ± 3.6
n-Pr	+112.16 ± 0.74	-336.4 ± 5.4
Pr <sup>i</sup>	+103.30 ± 0.53	-292.4 ± 5.0
n-Bu	+104.9 ± 1.1	-462.2 ± 6.3
Bu <sup>i</sup>	+91.11 ± 0.87	-444.0 ± 6.3

### 3.2.5 - DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE ENTALPIAS DE FORMAÇÃO PADRÃO DE DIALQUILDITI- TIOCARBAMATOS DE FERRO (III)

Em condições perfeitamente análogas às utilizadas para os complexos de cobre (II) e de níquel (II), determinaram-se os valores das entalpias de formação padrão dos cinco ditiocarbamatos de ferro (III).

As determinações experimentais foram efectuadas de acordo com o indicado no esquema apresentado na página seguinte.

Os valores das diferentes entalpias de dissolução-reacção, necessários ao cálculo dos vários  $\Delta H_{r(R)}$  dos complexos em estudo encontram-se registados nas tabelas 3.64 a 3.84.

As entalpias de formação padrão dos vários dialquilditiocarbamatos de ferro(III) cristalinos foram calculadas por aplicação da equação:

$$\Delta H_{r(R)} = \Delta H_f^0 [\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_3] (\text{c}) + 3 \Delta H_f^0 \text{R}_2\text{NH} (\ell) + 3 \Delta H_f^0 \text{HCl em } 26.61\text{H}_2\text{O} - \Delta H_f^0 \text{FeCl}_3 (\text{c}) - 3 \Delta H_f^0 \text{R}_2\text{NH}_2\text{S}_2\text{CNR}_2 (\text{c})$$

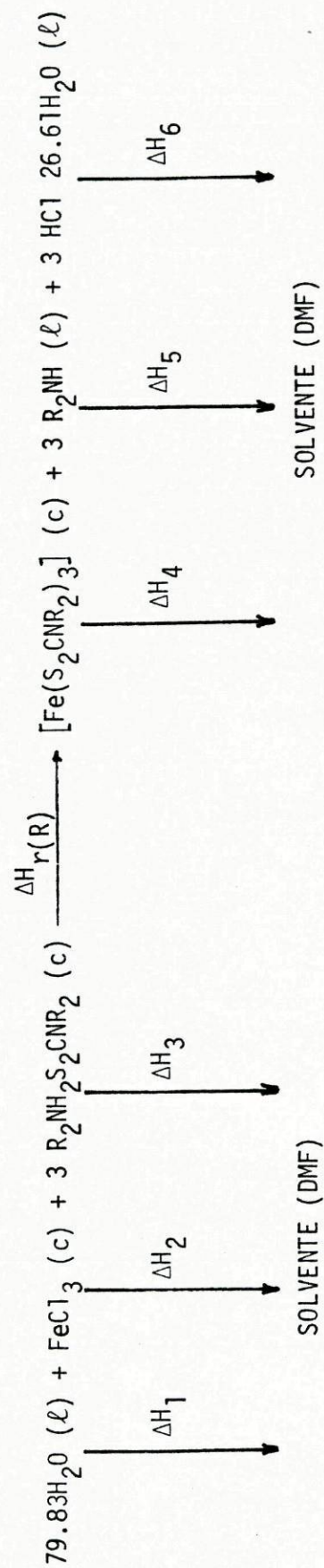
A Tabela 3.85 resume os valores calculados para os diferentes  $\Delta H_{r(R)}$  e  $\Delta H_f^0 \{[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_3], \text{c}\}$ .

Tabela 3.64 - Entalpia de dissolução de  $\text{FeCl}_3 (\text{c})$  em  $\text{DMF} (120 \text{ cm}^3) + \text{H}_2\text{O} (\ell)$

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.08845	5.4529	301.27	0.2145	-118.51
0.06280	3.8716	300.55	0.1524	-118.31
0.09370	5.7766	302.90	0.2260	-118.50
0.07003	4.3173	301.65	0.1695	-118.43
0.07134	4.3981	303.72	0.1720	-118.78

$$\Delta H_2 = -118.51 \pm 0.15 \text{ kJ mol}^{-1}$$

## ESQUEMA 3.4



Solução A  $\xrightarrow{\Delta H_7 = 0}$  Solução A'

$$\Delta H_7 = 0$$

$$\Delta H_{r(R)} = 79.83 \Delta H_1 + \Delta H_2 + 3 \Delta H_3 - \Delta H_4 - 3 \Delta H_5 - 3 \Delta H_6 + \Delta H_7$$

Tabela 3.65 - Entalpia de dissolução de  $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{S}_2\text{CN Et}_2$  (c) em  
 $\text{DMF (120 cm}^3) + \text{H}_2\text{O (l)} + \text{FeCl}_3$  (c)

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.09886	4.4448	301.50	0.0110	7.462
0.09969	4.4821	300.12	0.0107	7.165
0.10013	4.5019	300.20	0.0108	7.202
0.11158	5.0167	298.87	0.0130	7.745
0.10570	4.7528	300.21	0.0120	7.580

$\Delta H_3 = +7.43 \pm 0.22 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.66 - Entalpia de dissolução de  $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CN Et}_2)_3]$  (c) em  $\text{DMF (120 cm}^3)$

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.07263	1.4507	300.25	0.0091	18.834
0.07567	1.5114	301.00	0.0094	18.720
0.07484	1.4948	301.73	0.0091	18.369
0.07269	1.4519	314.30	0.0087	18.833
0.07219	1.4419	302.71	0.0090	18.894

$\Delta H_4 = +18.73 \pm 0.18 \text{ kJ mol}^{-1}$



Tabela 3.67 - Entalpia de dissolução de  $\text{Et}_2\text{NH}$  (l) em  
DMF ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CN Et}_2)_3]$  (c)

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.05514	7.5390	297.48	0.0036	1.421
0.03175	4.3410	280.25	0.0022	1.420
0.06847	9.3615	290.00	0.0045	1.394
0.04754	6.4999	284.78	0.0032	1.402
0.09891	13.523	285.93	0.0069	1.459

$\Delta H_5 = +1.42 \pm 0.02 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.68 - Entalpia de dissolução de  $\text{HCl} \cdot 26.61\text{H}_2\text{O}$  (l) em  
DMF ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CN Et}_2)_3]$  (c) +  $\text{Et}_2\text{NH}$  (l)

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.20698	4.0124	300.96	0.2173	-162.99
0.21644	4.1958	300.25	0.2272	-162.58
0.21206	4.1109	300.05	0.2233	-162.98
0.20539	3.9816	302.38	0.2134	-162.07
0.20633	4.0019	299.53	0.2188	-163.77

$\Delta H_6 = -162.88 \pm 0.56 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.69 - Entalpia de dissolução de  $\text{Pr}_2\text{NH}_2\text{S}_2\text{CN Pr}_2$  em  
 $\text{DMF (120 cm}^3) + \text{H}_2\text{O (l)} + \text{FeCl}_3 \text{ (c)}$

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.12597	4.5228	301.98	0.0110	7.345
0.06857	2.4684	299.12	0.0060	7.270
0.04945	1.7754	300.01	0.0044	7.435
0.13953	5.0096	300.22	0.0126	7.551
0.12792	4.5928	303.16	0.0113	7.460

$\Delta H_3 = +7.41 \pm 0.09 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.70 - Entalpia de dissolução de  $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CN Pr}_2)_3] \text{ (c)}$  em  $\text{DMF (120 cm}^3)$

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.08557	1.4632	310.55	0.0115	24.408
0.08696	1.4870	305.23	0.0119	24.427
0.08668	1.4822	305.52	0.0120	24.735
0.08835	1.5107	303.00	0.0124	24.871
0.08670	1.4825	303.61	0.0119	24.371

$\Delta H_4 = +24.56 \pm 0.18 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.71 - Entalpia de dissolução de  $\text{Pr}_2\text{NH}$  ( $\ell$ ) em  
DMF ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CN Pr}_2)_3]$  (c)

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon / \text{JK}^{-1}$	$\Delta T / \text{K}$	$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$
0.07215	7.1302	310.22	0.0043	1.871
0.09388	9.2776	305.26	0.0058	1.908
0.08587	8.4860	309.89	0.0051	1.862
0.08881	8.7766	304.11	0.0054	1.871
0.06337	6.2625	313.91	0.0038	1.905

$\Delta H_5 = +1.83 \pm 0.02 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.72 - Entalpia de dissolução de  $\text{HCl } 26.61\text{H}_2\text{O}$  ( $\ell$ ) em  
DMF ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CN Pr}_2)_3]$  (c) +  $\text{Pr}_2\text{NH}$  ( $\ell$ )

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon / \text{JK}^{-1}$	$\Delta T / \text{K}$	$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$
0.19892	3.8562	312.24	0.2104	-170.36
0.23521	4.5597	310.19	0.2500	-170.07
0.20972	4.0655	313.17	0.2199	-169.39
0.22267	4.3166	312.00	0.2370	-171.30
0.20174	3.9108	310.74	0.2132	-169.40

$\Delta H_6 = -170.10 \pm 0.70 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.73 - Entalpia de dissolução de  $[\text{Pr}_2^{\text{i}} \text{NH}_2\text{S}_2\text{CN Pr}_2^{\text{i}}](\text{c})$  em  
 DMF ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\ell$ ) +  $\text{FeCl}_3$  ( $\text{c}$ )

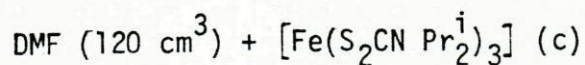
massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.12518	4.4944	301.79	0.0156	-10.475
0.12546	4.5044	307.53	0.0157	-10.719
0.11729	4.2111	300.77	0.0148	-10.571
0.12127	4.3540	300.02	0.0155	-10.681
0.11960	4.2940	302.27	0.0147	-10.348

$\Delta H_3 = -10.56 \pm 0.12 \text{ kJ mol}^{-1}$

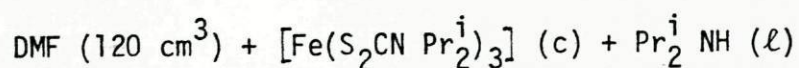
Tabela 3.74 - Entalpia de dissolução de  $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CN Pr}_2^{\text{i}})_3](\text{c})$  em DMF ( $120 \text{ cm}^3$ )

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.09081	1.5528	302.78	0.0028	5.460
0.08531	1.4587	307.25	0.0026	5.476
0.08992	1.5376	300.02	0.0028	5.463
0.08685	1.4851	311.34	0.0026	5.451
0.08243	1.4095	303.34	0.0025	5.380

$\Delta H_4 = +5.45 \pm 0.03 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.75 - Entalpia de dissolução de  $\text{Pr}_2^{\text{i}}\text{NH} (\ell)$  em

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.06385	6.3099	299.19	0.0033	1.564
0.06519	6.4423	300.00	0.0035	1.630
0.04796	4.7396	299.53	0.0025	1.580
0.03912	3.9124	300.15	0.0021	1.611
0.07054	6.9710	299.82	0.0038	1.634

$$\Delta H_5 = +1.60 \pm 0.02 \text{ kJ mol}^{-1}$$
Tabela 3.76 - Entalpia de dissolução de  $\text{HCl} \cdot 26.61\text{H}_2\text{O} (\ell)$  em

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.20739	4.0204	312.00	0.2230	-173.06
0.20664	4.0058	310.05	0.2237	-173.14
0.21242	4.1179	310.53	0.2301	-173.52
0.19280	3.7375	308.25	0.2096	-172.87
0.20133	3.9029	312.28	0.2177	-174.19

$$\Delta H_6 = -173.36 \pm 0.46 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tabela 3.77 - Entalpia de dissolução de  $\text{Bu}_2\text{NH}_2\text{S}_2\text{CN Bu}_2$  (c) em  
DMF ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  $\text{H}_2\text{O}$  (l) +  $\text{FeCl}_3$  (c)

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.14965	4.4721	310.10	0.0271	18.791
0.15203	4.5432	305.40	0.0279	18.755
0.15057	4.4992	308.45	0.0277	18.989
0.15126	4.5202	306.37	0.0278	18.842
0.15572	4.6534	304.25	0.0281	18.372

$\Delta H_3 = +18.75 \pm 0.20 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.78 - Entalpia de dissolução de  $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CN Bu}_2)_3]$  (c) em DMF ( $120 \text{ cm}^3$ )

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.06780	1.0135	306.84	0.0101	30.578
0.06842	1.0227	307.17	0.0102	30.636
0.06590	0.9851	303.82	0.0100	30.842
0.06471	0.9673	304.25	0.0097	30.510
0.06676	0.9979	305.78	0.0100	30.642

$\Delta H_4 = +30.64 \pm 0.11 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.79 - Entalpia de dissolução de  $\text{Bu}_2\text{NH}$  ( $\ell$ ) em  
 DMF ( $120\text{ cm}^3$ ) +  $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CN Bu}_2)_3]$  (c)

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.10163	7.8631	303.18	0.0113	4.357
0.06624	5.1250	298.56	0.0080	4.660
0.07325	5.6673	300.98	0.0083	4.408
0.06854	5.3029	302.21	0.0079	4.502
0.07067	5.4677	301.79	0.0080	4.416
$\Delta H_5 = +4.47 \pm 0.11 \text{ kJ mol}^{-1}$				

Tabela 3.80 - Entalpia de dissolução de  $\text{HCl} \cdot 26.61\text{H}_2\text{O}$  ( $\ell$ ) em  
 DMF ( $120\text{ cm}^3$ ) +  $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CN Bu}_2)_3]$  (c) +  $\text{Bu}_2\text{NH}$  ( $\ell$ )

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.21173	4.1045	308.25	0.2275	-170.85
0.22509	4.3635	311.56	0.2407	-171.86
0.22882	4.4358	310.02	0.2458	-171.79
0.22673	4.3953	309.78	0.2439	-171.90
0.22904	4.4401	310.27	0.2463	-172.11
$\Delta H_6 = -171.70 \pm 0.44 \text{ kJ mol}^{-1}$				

Tabela 3.81 - Entalpia de dissolução de  $\text{Bu}_2^i \text{NH}_2\text{S}_2\text{CN Bu}_2^i$  (c) em  
 DMF ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  $\text{H}_2\text{O}$  (l) +  $\text{FeCl}_3$  (c)

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.14708	4.3952	310.92	0.0006	0.424
0.15526	4.6397	307.27	0.0007	0.464
0.15896	4.7503	313.15	0.0007	0.461
0.15342	4.5847	311.23	0.0007	0.475
0.15973	4.7733	308.52	0.0008	0.517

$\Delta H_3 = +0.47 \pm 0.03 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.82 - Entalpia de dissolução de  $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CN Bu}_2^i)_3]$  (c) em DMF ( $120 \text{ cm}^3$ )

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.06170	0.9223	304.82	0.0084	27.762
0.08120	1.2138	305.78	0.0109	27.459
0.06681	0.9987	307.10	0.0091	27.982
0.06768	1.0117	306.28	0.0090	27.549
0.06696	1.0009	307.28	0.0090	27.630

$\Delta H_4 = +27.68 \pm 0.18 \text{ kJ mol}^{-1}$



Tabela 3.83 - Entalpia de dissolução de  $\text{Bu}_2^i\text{NH}$  (l) em  
 DMF ( $120\text{ cm}^3$ ) +  $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CN Bu}_2^i)_3]$  (c)

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.06683	5.1706	302.25	0.0085	4.970
0.05461	4.2251	299.51	0.0069	4.891
0.06173	4.7760	300.01	0.0078	4.900
0.06079	4.7033	301.25	0.0076	4.868
0.05983	4.6290	301.78	0.0074	4.824

$\Delta H_5 = +4.89 \pm 0.05 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.84 - Entalpia de dissolução de  $\text{HCl} \cdot 26.61\text{H}_2\text{O}$  (l) em  
 DMF ( $120\text{ cm}^3$ ) +  $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CN Bu}_2^i)_3]$  (c) +  $\text{Bu}_2^i\text{NH}$  (l)

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.21052	4.0810	311.25	0.2188	-166.87
0.19493	3.7788	310.65	0.2025	-166.47
0.17142	3.3231	309.72	0.1795	-167.30
0.20987	4.0684	310.94	0.2186	-167.07
0.22321	4.3270	312.07	0.2305	-166.24

$\Delta H_6 = -166.79 \pm 0.38 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.85 - Estudo termoquímico de dialquilditiocarbamatos de ferro (III)

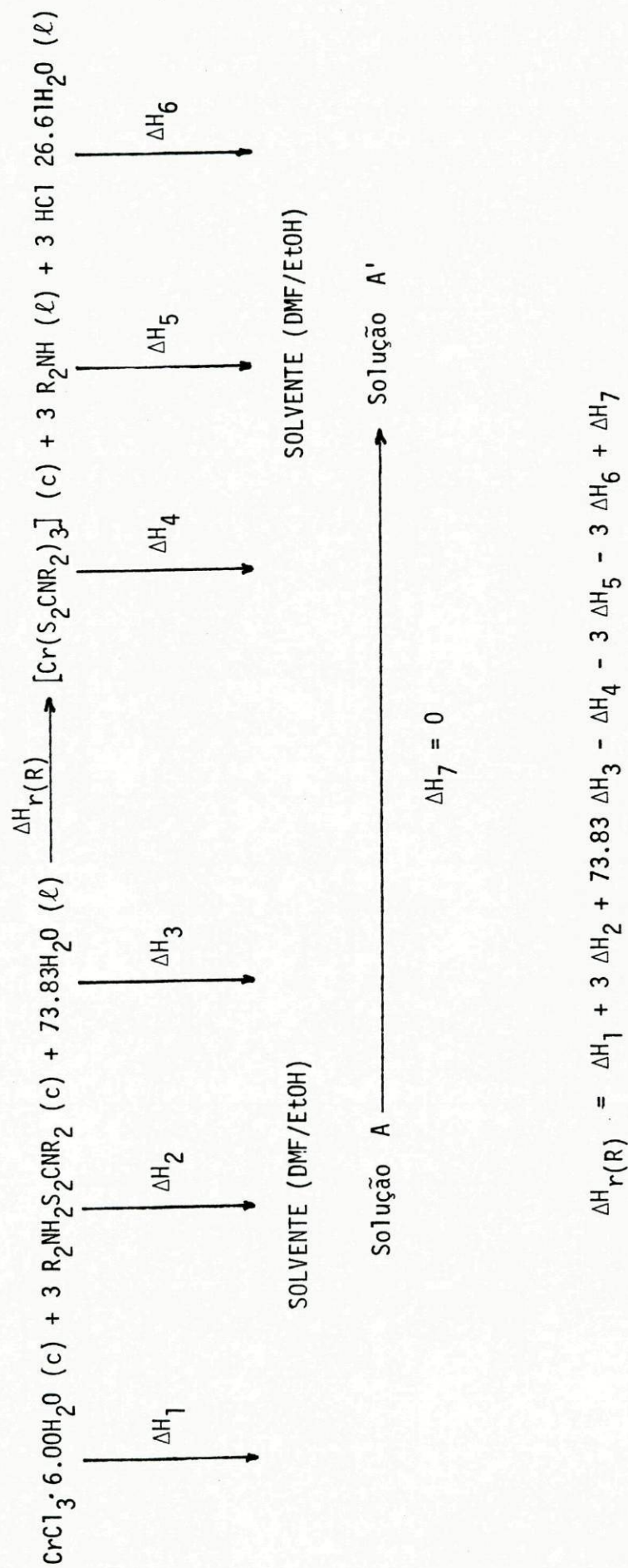
R	$\Delta H_{r(R)}/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H_f^0 \{[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_3]\text{c}\}/\text{kJ mol}^{-1}$
Et	$+95.6 \pm 1.1$	$-245.8 \pm 4.4$
n-Pr	$+110.0 \pm 1.3$	$-379.9 \pm 6.7$
Pr <sup>i</sup>	$+85.81 \pm 0.95$	$-324.9 \pm 6.2$
n-Bu	$+134.97 \pm 0.95$	$-532.9 \pm 7.6$
Bu <sup>i</sup>	$+67.10 \pm 0.79$	$-552.7 \pm 7.6$

### 3.2.6 - DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE ENTALPIAS DE FORMAÇÃO PADRÃO DE DIALQUILDITIOCARBAMATOS DE CRÔMIO (III)

Alguns problemas surgiram na escolha do solvente calorimétrico para o estudo dos ditiocarbamatos de crômio (III). Assim, tentando usar como solvente a dimetilformamida, verificou-se que os complexos não se formavam ao adicionar o respectivo dialquilditiocarbamato de dialquilamônio ao sal de crômio (III). Como se viu em (2.2.2) estes complexos foram preparados em etanol previamente seco, pelo que se experimentou como solvente, obtendo-se resultados satisfatórios, uma mistura de dimetilformamida/etanol 70/30 (v/v); os solventes foram previamente secos com filtros moleculares. O modo geral de procedimento encontra-se sintetizado no esquema 3.5.

Os valores das entalpias de solução-reacção das diferentes espécies necessários ao cálculo dos vários  $\Delta H_{r(R)}$  dos cinco complexos de crômio (III) em estudo encontram-se registados nas Tabelas 3.86 a 3.107. Verificou-se que a entalpia de dissolução da água,  $\Delta H_3$ , nas diferentes misturas reaccionais para os cinco complexos em estudo é a mesma, muito embora as composições das soluções difiram.

## ESQUEMA 3.5



Os valores das entalpias de formação padrão dos diferentes complexos cristalinos de crômio (III) foram calculados a partir da equação química:

$$\begin{aligned} \Delta H_{r(R)} = & \Delta H_f^0 [\text{Cr}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_3] (\text{c}) + 3 \Delta H_f^0 \text{R}_2\text{NH} (\ell) + 3 \Delta H_f^0 \text{HCl em} \\ & 26.61\text{H}_2\text{O} (\ell) + 6 \Delta H_f^0 \text{H}_2\text{O} (\ell) - \Delta H_f^0 \text{CrCl}_3 \cdot 6.00\text{H}_2\text{O} (\text{c}) - \\ & - 3 \Delta H_f^0 \text{R}_2\text{NH}_2\text{S}_2\text{CNR}_2 (\text{c}) \end{aligned}$$

Na Tabela 3.108 encontram-se resumidos os valores de  $\Delta H_{r(R)}$  e  $\Delta H_f^0 [\text{Cr}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_3] (\text{c})$  para os diferentes complexos de crômio (III) estudados.

Tabela 3.86 - Entalpia de dissolução de  $\text{CrCl}_3 \cdot 6.00\text{H}_2\text{O} (\text{c})$  em DMF/EtOH (120 cm<sup>3</sup>)

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.04766	1.7887	329.32	0.0407	-74.933
0.03287	1.2336	317.32	0.0295	-75.883
0.03823	1.4348	319.55	0.0337	-75.055
0.03849	1.4445	329.22	0.0330	-75.211
0.04095	1.5369	320.54	0.0360	-75.083
$\Delta H_1 = -75.23 \pm 0.33 \text{ kJ mol}^{-1}$				

Tabela 3.87 - Entalpia de dissolução de  $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{S}_2\text{CN Et}_2$  (c) em  
 DMF/EtOH ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  $\text{CrCl}_3 \cdot 6.00\text{H}_2\text{O}$  (c)

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.09830	4.4196	297.05	0.0268	18.013
0.09955	4.4758	290.23	0.0280	18.156
0.09896	4.4493	295.25	0.0267	17.718
0.10376	4.6651	295.30	0.0294	18.618
0.10007	4.4992	294.77	0.0292	19.131
$\Delta H_2 = +18.32 \pm 0.48 \text{ kJ mol}^{-1}$				

Tabela 3.88 - Entalpia de dissolução de  $\text{H}_2\text{O}$  (l) em  
 DMF/EtOH ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  $\text{CrCl}_3 \cdot 6.00\text{H}_2\text{O}$  (c) +  $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{S}_2\text{CN Et}_2$  (c)

massa/g	$10^2 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.16954	0.94109	326.97	0.1174	-4.079
0.19855	1.1021	322.73	0.1392	-4.076
0.21608	1.1994	325.85	0.1475	-4.007
0.19878	1.1034	320.10	0.1414	-4.102
0.20820	1.1557	318.28	0.1453	-4.002
$\Delta H_3 = -4.05 \pm 0.04 \text{ kJ mol}^{-1}$				

Tabela 3.89 - Entalpia de dissolução de  $[\text{Cr}(\text{S}_2\text{CN Et}_2)_3]$  (c) em DMF/EtOH ( $120 \text{ cm}^3$ )

massa/g	$10^4 / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.07349	1.4792	308.16	0.0031	7.510
0.07386	1.4867	310.12	0.0036	7.509
0.06665	1.3416	304.80	0.0033	7.497
0.07422	1.4939	303.27	0.0037	7.511
0.07554	1.5205	305.02	0.0037	7.422

$$\Delta H_4 = +7.49 \pm 0.03 \text{ kJ mol}^{-1}$$
Tabela 3.90 - Entalpia de dissolução de  $\text{Et}_2\text{NH}$  (l) em DMF/EtOH ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  $[\text{Cr}(\text{S}_2\text{CN Et}_2)_3]$  (c)

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.02729	3.8173	319.16	0.0102	-8.528
0.02724	3.7244	313.98	0.0097	-8.177
0.03136	4.2877	312.43	0.0105	-8.161
0.03349	4.5789	320.42	0.0099	-8.187
0.03205	4.3823	314.80	0.0113	-8.117

$$\Delta H_5 = -8.23 \pm 0.14 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tabela 3.91 - Entalpia de dissolução de  $\text{HCl} \cdot 26.61\text{H}_2\text{O}$  ( $\ell$ ) em  
 DMF/EtOH ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  $[\text{Cr}(\text{S}_2\text{CN Et}_2)_3]$  (c) +  $\text{Et}_2\text{NH}$  ( $\ell$ )

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.22598	4.3807	320.57	0.2419	-177.04
0.22657	4.3922	319.92	0.2419	-176.20
0.23761	4.6062	314.84	0.2591	-177.10
0.26680	4.7661	315.61	0.2668	-176.67
0.19931	3.8637	317.24	0.2153	-176.78

$\Delta H_6 = -176.76 \pm 0.32 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.92 - Entalpia de dissolução de  $\text{Pr}_2\text{NH}_2\text{S}_2\text{CN Pr}_2$  (c) em  
 DMF/EtOH ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  $\text{CrCl}_3 \cdot 6.00\text{H}_2\text{O}$  (c)

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.12477	4.4797	307.29	0.0306	20.990
0.12799	4.5953	303.38	0.0312	20.598
0.12541	4.5026	304.85	0.0305	20.650
0.12410	4.4556	309.89	0.0295	20.517
0.12325	4.4251	306.24	0.0302	20.900

$\Delta H_2 = +20.73 \pm 0.22 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.93 - Entalpia de dissolução de  $[\text{Cr}(\text{S}_2\text{CN Pr}_2)_3]$  (c) em DMF/EtOH ( $120\text{cm}^3$ )

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.08720	1.5009	305.37	0.0041	8.34
0.08814	1.5171	303.72	0.0043	8.61
0.08569	1.4750	304.60	0.0041	8.47
0.08673	1.4928	304.80	0.0042	8.58
0.08598	1.4799	300.20	0.0043	8.72

$\Delta H_4 = +8.54 \pm 0.12 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.94 - Entalpia de dissolução de  $\text{Pr}_2\text{NH}$  (l) em DMF/EtOH ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  $[\text{Cr}(\text{S}_2\text{CN Pr}_2)_3]$  (c)

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.06790	6.7101	309.03	0.0134	-6.173
0.05329	5.2663	300.80	0.0110	-6.280
0.04524	4.4708	305.52	0.0095	-6.492
0.05017	4.9580	307.03	0.0101	-6.254
0.05235	5.1734	306.45	0.0106	-6.279

$\Delta H_5 = -6.30 \pm 0.10 \text{ kJ mol}^{-1}$



Tabela 3.95 - Entalpia de dissolução de  $\text{HCl} \cdot 26.61\text{H}_2\text{O}$  ( $\ell$ ) em  
 $\text{DMF/EtOH}$  ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  $[\text{Cr}(\text{S}_2\text{CN Pr}_2)_3]$  (c) +  $\text{Pr}_2 \text{NH}$  ( $\ell$ )

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.24777	4.8031	322.77	0.2685	-180.43
0.25946	5.0298	315.90	0.2902	-182.26
0.22306	4.3241	324.50	0.2416	-181.31
0.21892	4.2439	324.19	0.2361	-180.36
0.23528	4.5610	323.04	0.2552	-180.75

$\Delta H_6 = -181.02 \pm 0.70 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.96 - Entalpia de dissolução de  $\text{Pr}_2^i \text{NH}_2\text{S}_2\text{CN Pr}_2^i$  (c) em  
 $\text{DMF/EtOH}$  ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  $\text{CrCl}_3 \cdot 6.00\text{H}_2\text{O}$  (c)

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.12130	4.3551	306.08	0.0150	10.542
0.12336	4.4290	308.65	0.0148	10.314
0.12547	4.5048	304.95	0.0156	10.560
0.12489	4.4840	297.58	0.0160	10.618
0.12005	4.3102	300.25	0.0154	10.728

$\Delta H_2 = +10.55 \pm 0.14 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.97 - Entalpia de dissolução de  $[\text{Cr}(\text{S}_2\text{CN Pr}_2^i)_3]$  (c) em DMF/EtOH ( $120\text{cm}^3$ )

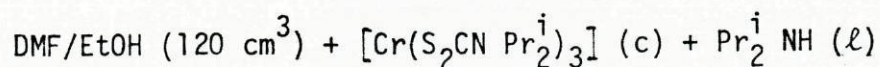
massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.08198	1.4111	319.27	0.0014	3.168
0.08386	1.4435	313.97	0.0015	3.044
0.07679	1.3218	325.20	0.0013	3.198
0.08273	1.4240	320.34	0.0014	3.149
0.08353	1.4378	319.35	0.0014	3.110

$\Delta H_4 = +3.13 \pm 0.05 \text{ kJ mol}^{-1}$

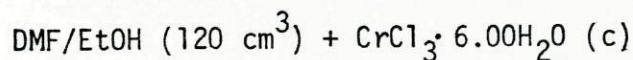
Tabela 3.98 - Entalpia de dissolução de  $\text{Pr}_2^i \text{NH}$  (l) em  
DMF/EtOH ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  $[\text{Cr}(\text{S}_2\text{CN Pr}_2^i)_3]$  (c)

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.07328	7.2418	319.35	0.0176	-7.761
0.04320	4.2692	312.60	0.0104	-7.651
0.06039	5.9680	311.26	0.0147	-7.667
0.03750	3.7059	315.33	0.0090	-7.658
0.05464	5.3997	312.92	0.0132	-7.650

$\Delta H_5 = -7.67 \pm 0.05 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.99 - Entalpia de dissolução de  $\text{HCl} \cdot 26.61\text{H}_2\text{O}$  (l) em

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.21975	4.2600	324.00	0.2435	-185.20
0.24822	4.8119	329.72	0.2695	-184.67
0.23869	4.6271	323.66	0.2657	-185.85
0.20292	3.9337	322.32	0.2240	-183.54
0.27550	4.8582	320.89	0.2765	-182.63

$$\Delta H_6 = -182.4 \pm 1.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$
Tabela 3.100 - Entalpia de dissolução de  $\text{Bu}_2\text{NH}_2\text{S}_2\text{CN Bu}_2$  (c) em

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.14026	4.1914	300.02	0.0401	28.704
0.14671	4.3842	299.57	0.0438	29.928
0.14933	4.4625	300.12	0.0438	29.457
0.15282	4.5668	298.29	0.0456	29.785
0.15042	4.4951	300.94	0.0445	29.792

$$\Delta H_2 = +29.53 \pm 0.40 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tabela 3.101 - Entalpia de dissolução de  $[\text{Cr}(\text{S}_2\text{CN Bu}_2)_3]$  (c) em DMF/EtOH ( $120\text{cm}^3$ )

massa/g	$10^4 / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta\text{T}/\text{K}$	$\Delta\text{H}/\text{kJ mol}^{-1}$
0.09762	1.4677	302.02	0.0131	26.957
0.09878	1.4851	313.58	0.0126	26.605
0.09877	1.4850	306.29	0.0130	26.813
0.09589	1.4417	302.81	0.0127	26.675
0.09847	1.4805	305.81	0.0128	26.440

$\Delta\text{H}_4 = +26.70 \pm 0.18 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.102 - Entalpia de dissolução de  $\text{Bu}_2\text{NH}$  (l) em DMF/EtOH ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  $[\text{Cr}(\text{S}_2\text{CN Bu}_2)_3]$  (c)

massa/g	$10^4_n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta\text{T}/\text{K}$	$\Delta\text{H}/\text{kJ mol}^{-1}$
0.06160	4.7660	302.85	0.0064	-4.067
0.06189	4.7884	305.28	0.0065	-4.144
0.08631	6.6778	301.35	0.0091	-4.106
0.07531	5.8267	299.58	0.0080	-4.113
0.06913	5.3485	299.54	0.0073	-4.088

$\Delta\text{H}_5 = -4.10 \pm 0.03 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.103 - Entalpia de dissolução de  $\text{HCl} \cdot 26.61\text{H}_2\text{O}$  ( $\ell$ ) em  
 $\text{DMF/EtOH}$  ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  $[\text{Cr}(\text{S}_2\text{CN Bu}_2)_3]$  (c) +  $\text{Bu}_2 \text{NH}$  ( $\ell$ )

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.19934	3.8643	310.85	0.2224	-178.90
0.26353	5.1087	312.88	0.2900	-177.61
0.21950	4.2551	308.47	0.2473	-179.28
0.21647	4.1964	312.73	0.2412	-179.75
0.24133	4.6783	310.20	0.2693	-178.56

$\Delta H_6 = -178.82 \pm 0.72 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.104 - Entalpia de dissolução de  $\text{Bu}_2^i \text{NH}_2\text{S}_2\text{CN Bu}_2^i$  (c) em  
 $\text{DMF/EtOH}$  ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  $\text{CrCl}_3 \cdot 6.00\text{H}_2\text{O}$  (c)

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.14988	4.4789	300.27	0.0148	9.922
0.14795	4.4212	308.36	0.0139	9.694
0.15243	4.5551	311.77	0.0144	9.856
0.14739	4.4045	305.45	0.0144	9.986
0.14893	4.4505	300.25	0.0145	9.780

$\Delta H_2 = +9.84 \pm 0.10 \text{ kJ mol}^{-1}$

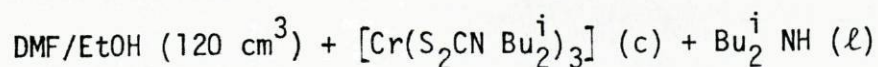
Tabela 3.105 - Entalpia de dissolução de  $[\text{Cr}(\text{S}_2\text{CN Bu}_2^i)_3]$  (c) em DMF/EtOH ( $120\text{cm}^3$ )

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.09789	1.4717	303.03	0.0080	16.472
0.09851	1.4811	301.06	0.0081	16.465
0.09909	1.4898	308.91	0.0082	17.003
0.10059	1.5123	300.77	0.0085	16.905
0.09943	1.4949	308.57	0.0081	16.720

$$\Delta H_4 = +16.71 \pm 0.20 \text{ kJ mol}^{-1}$$
Tabela 3.106 - Entalpia de dissolução de  $\text{Bu}_2^i \text{NH}$  (ℓ) em DMF/EtOH ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  $[\text{Cr}(\text{S}_2\text{CN Bu}_2^i)_3]$  (c)

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.08180	6.3288	294.59	0.0028	1.303
0.09120	7.0561	293.93	0.0032	1.330
0.07258	5.6155	295.36	0.0026	1.368
0.07659	5.9257	292.60	0.0028	1.383
0.06076	4.7010	295.37	0.0021	1.320

$$\Delta H_5 = +1.34 \pm 0.03 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tabela 3.107 - Entalpia de dissolução de  $\text{HCl} \cdot 26.61\text{H}_2\text{O}$  ( $\ell$ ) em

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.22895	4.4383	312.40	0.2540	-178.78
0.25120	4.8696	311.61	0.2790	-178.59
0.25184	4.8820	314.11	0.2785	-179.19
0.22670	4.3947	312.50	0.2520	-179.19
0.21602	4.1877	310.54	0.2408	-178.57

$$\Delta H_6 = -178.86 \pm 0.27 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tabela 3.108 - Estudo termoquímico de dialquilditiocarbamatos de crômio (III)

R	$\Delta H_{r(R)}/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H_f^0 \{[\text{Cr(S}_2\text{CNR}_2)_3], \text{c}\}/\text{kJ mol}^{-1}$
Et	$+228.2 \pm 1.1$	$-454.6 \pm 9.8$
n-Pr	$+241.4 \pm 1.9$	$-590 \pm 11$
Pr <sup>i</sup>	$+224.5 \pm 2.0$	$-527 \pm 11$
n-Bu	$+236.4 \pm 1.5$	$-773 \pm 11$
Bu <sup>i</sup>	$+171.2 \pm 0.7$	$-790 \pm 11$

### 3.2.7 - DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE ENTALPIAS DE FORMAÇÃO PADRÃO DE DIALQUILDITIOCARBAMATOS DE COBALTO (III)

A formação dos dialquilditiocarbamatos de cobalto (III) é feita por adição dos "ligandos" respectivos a uma solução de nitrato de cobalto (II) (ver 2.2.1). Assim, verifica-se uma oxidação do Co (II) a Co (III) em solução na presença dos respectivos "ligandos".

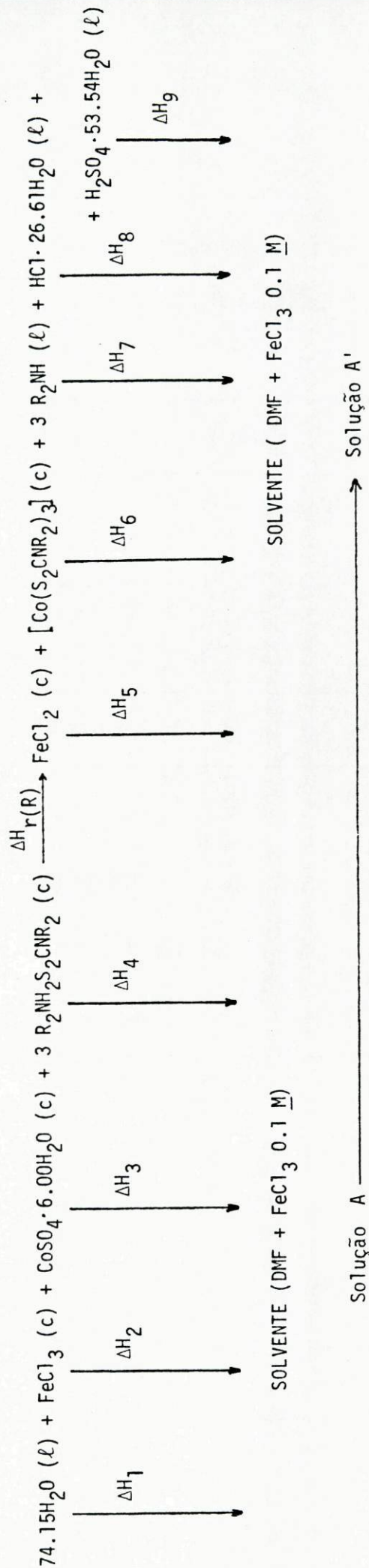
No entanto, no estudo termoquímico destes complexos, para assegurar uma oxidação quantitativa do cobalto (II) a cobalto (III) seguida da formação do respectivo complexo adicionou-se ao solvente, dimetilformamida (120 cm<sup>3</sup>), um excesso de FeCl<sub>3</sub> (1,00 cm<sup>3</sup> de uma solução 0.1 M). O ciclo termoquímico utilizado está representado no esquema 3.6, tendo-se usado como base de estequiometria 1.5x10<sup>-4</sup> mol de complexo. Os valores de  $\Delta H_{r(R)}$  calculados com base nos valores de  $\Delta H_1$  a  $\Delta H_9$ , para os diferentes complexos, determinados experimentalmente e registados nas Tabelas 3.109 a 3.136 encontram-se resumidos na Tabela 3.137, bem como os valores das respectivas entalpias de formação padrão, calculados pela equação

$$\begin{aligned} \Delta H_{r(R)} = & \Delta H_f^0 [\text{Co}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_3] (c) + \Delta H_f^0 \text{FeCl}_2(c) + 3 \Delta H_f^0 \text{R}_2\text{NH} (\ell) + \\ & + \Delta H_f^0 \text{HCl em } 26.61\text{H}_2\text{O} (\ell) + \Delta H_f^0 \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ em } 53.54\text{H}_2\text{O} (\ell) + \\ & + 6 \Delta H_f^0 \text{H}_2\text{O} (\ell) - \Delta H_f^0 \text{FeCl}_3 (c) - \Delta H_f^0 \text{CoSO}_4 \cdot 6.00\text{H}_2\text{O} (\ell) - \\ & - 3 \Delta H_f^0 \text{R}_2\text{NH}_2\text{S}_2\text{CNR}_2 (c) \end{aligned}$$

Verificou-se que o valor de  $\Delta H_1$  não é afectado pelo facto de o solvente não ser dimetilformamida pura, mas conter 1,00 cm<sup>3</sup> de FeCl<sub>3</sub> 0.1 M.



ESQUEMA 3.6



$$\Delta H_{10} = 0$$

$$\Delta H_r(R) = 74.15 \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 - 3 \Delta H_4 - \Delta H_5 - \Delta H_6 - 3 \Delta H_7 - \Delta H_8 - \Delta H_9 + \Delta H_{10}$$

Tabela 3.109 - Entalpia de dissolução de  $\text{FeCl}_3$  (c) em  
 DMF ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  $\text{FeCl}_3 0.1 \text{ M}$  ( $1 \text{ cm}^3$ ) +  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\ell$ )

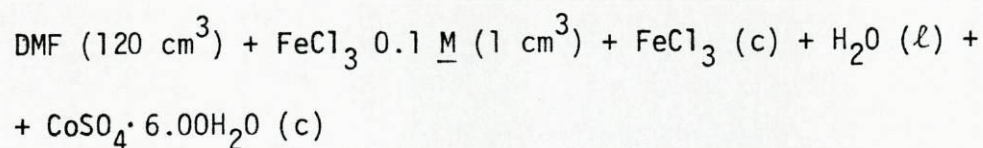
massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.04220	2.6016	312.15	0.0977	-117.22
0.01499	0.92413	314.37	0.0342	-116.34
0.03077	1.8970	312.91	0.0710	-117.11
0.02919	1.7996	315.25	0.0663	-116.14
0.02795	1.7231	313.73	0.0643	-117.07

$$\Delta H_2 = -116.78 \pm 0.44 \text{ kJ mol}^{-1}$$

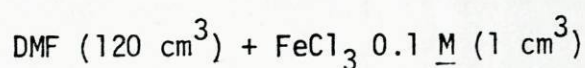
Tabela 3.110 - Entalpia de dissolução de  $\text{CoSO}_4 \cdot 6.00\text{H}_2\text{O}$  (c) em  
 DMF ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  $\text{FeCl}_3 0.1 \text{ M}$  ( $1 \text{ cm}^3$ ) +  $\text{FeCl}_3$  (c) +  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\ell$ )

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.04047	1.5383	317.89	0.0035	-7.233
0.03944	1.4991	308.82	0.0034	-7.004
0.03881	1.4752	309.07	0.0035	-7.331
0.04182	1.5896	309.50	0.0037	-7.204
0.03942	1.4983	308.56	0.0035	-7.208

$$\Delta H_3 = -7.20 \pm 0.10 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tabela 3.111 - Entalpia de dissolução de  $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{S}_2\text{CN Et}_2$  (c) em

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.09736	4.3774	319.99	0.0632	-46.199
0.09957	4.4767	319.84	0.0652	-46.582
0.09612	4.3216	321.34	0.0626	-46.547
0.09729	4.3742	320.53	0.0629	-46.091
0.10014	4.5024	317.34	0.0660	-46.518

$$\Delta H_4 = -46.39 \pm 0.20 \text{ kJ mol}^{-1}$$
Tabela 3.112 - Entalpia de dissolução de  $\text{FeCl}_2$  (c) em

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.03067	2.4197	310.27	0.0620	-79.501
0.02491	1.9652	310.52	0.0500	-79.005
0.02429	1.9163	311.24	0.0488	-79.260
0.01953	1.5408	310.71	0.0394	-79.452
0.02044	1.6126	310.35	0.0412	-79.291

$$\Delta H_5 = -79.30 \pm 0.18 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tabela 3.113 - Entalpia de dissolução de  $[\text{Co}(\text{S}_2\text{CN Et}_2)_3]$  (c) em  
 DMF ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  $\text{FeCl}_3$  0.1 M ( $1 \text{ cm}^3$ ) +  $\text{FeCl}_2$  (c)

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.07668	1.5222	299.60	0.0068	13.384
0.07538	1.4964	307.58	0.0067	13.772
0.07361	1.4613	300.53	0.0066	13.572
0.07521	1.4928	299.83	0.0068	13.599
0.07489	1.4867	301.24	0.0068	13.778

$\Delta H_6 = +13.62 \pm 0.14 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.114 - Entalpia de dissolução de  $\text{Et}_2\text{NH}$  (l) em DMF ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  
 +  $\text{FeCl}_3$  0.1 M ( $1 \text{ cm}^3$ ) +  $\text{FeCl}_2$  (c) +  $[\text{Co}(\text{S}_2\text{CN Et}_2)_3]$  (c)

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.05915	8.0872	326.26	0.1500	-60.514
0.04818	6.5874	324.00	0.1212	-60.612
0.03947	5.3965	325.32	0.1009	-60.826
0.04512	6.1690	325.66	0.1145	-60.444
0.05273	7.2095	325.13	0.1338	-60.340

$\Delta H_7 = -60.35 \pm 0.40 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.115 - Entalpia de dissolução de  $\text{HCl} \cdot 26.61\text{H}_2\text{O}$  ( $\ell$ ) em DMF ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  
 +  $\text{FeCl}_3$  0.1 M ( $1 \text{ cm}^3$ ) +  $\text{FeCl}_2$  (c) +  $[\text{Co}(\text{S}_2\text{CN Et}_2)_3]$  (c) +  
 +  $\text{Et}_2 \text{NH}$  ( $\ell$ )

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.07856	1.5229	320.35	0.0560	-117.80
0.10149	1.9674	320.92	0.0723	-117.93
0.07501	1.4541	318.32	0.0542	-118.65
0.10000	1.9385	318.49	0.0712	-116.98
0.08937	1.7325	319.83	0.0634	-117.04

$$\Delta H_8 = -117.68 \pm 0.62 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tabela 3.116 - Entalpia de dissolução de  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 53.54\text{H}_2\text{O}$  ( $\ell$ ) em DMF ( $120\text{cm}^3$ ) +  
 $\text{FeCl}_3$  0.1 M ( $1 \text{ cm}^3$ ) +  $\text{FeCl}_2$  (c) +  $[\text{Co}(\text{S}_2\text{CN Et}_2)_3]$  (c) +  
 +  $\text{Et}_2 \text{NH}$  ( $\ell$ ) +  $\text{HCl} \cdot 26.61\text{H}_2\text{O}$  ( $\ell$ )

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.15361	1.4456	321.98	0.0988	-220.06
0.15247	1.4349	322.11	0.0988	-220.65
0.15990	1.5048	322.75	0.1024	-219.63
0.14689	1.3824	322.99	0.0941	-219.86
0.15572	1.4655	322.43	0.0998	-219.57

$$\Delta H_9 = -219.95 \pm 0.42 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tabela 3.117 - Entalpia de dissolução de  $\text{Pr}_2\text{NH}_2\text{S}_2\text{CN Pr}_2$  (c) em DMF ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  $\text{FeCl}_3$  0.1 M ( $1 \text{ cm}^3$ ) +  $\text{FeCl}_3$  (c) +  $\text{H}_2\text{O}$  (l) +  $\text{CoSO}_4 \cdot 6.00\text{H}_2\text{O}$  (c)

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.12524	4.4965	313.17	0.0518	-36.077
0.12764	4.5827	318.39	0.0518	-35.989
0.12637	4.5371	315.68	0.0511	-35.554
0.12304	4.4176	317.23	0.0502	-36.049
0.12459	4.4732	316.72	0.0509	-36.039

$\Delta H_4 = -35.94 \pm 0.19 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.118 - Entalpia de dissolução de  $[\text{Co}(\text{S}_2\text{CN Pr}_2)_3]$  (c) em DMF ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  $\text{FeCl}_3$  0.1 M ( $1 \text{ cm}^3$ ) +  $\text{FeCl}_2$  (c)

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.08292	1.4104	317.38	0.0133	-29.929
0.08800	1.4968	306.87	0.0148	-30.343
0.08372	1.4240	315.29	0.0138	-30.554
0.08456	1.4383	316.35	0.0140	-30.792
0.08277	1.4079	317.33	0.0136	-30.654

$\Delta H_6 = -30.45 \pm 0.30 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.119 - Entalpia de dissolução de  $\text{Pr}_2\text{NH}$  ( $\ell$ ) em DMF ( $120\text{ cm}^3$ ) +  
 +  $\text{FeCl}_3$   $0.1\text{ M}$  ( $1\text{ cm}^3$ ) +  $\text{FeCl}_2$  (c) +  $[\text{Co}(\text{S}_2\text{CN Pr}_2)_3]$  (c)

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.05910	5.8405	295.56	0.0956	-48.379
0.05400	5.3365	302.04	0.0851	-48.166
0.05637	5.5707	303.75	0.0882	-48.092
0.05029	4.9699	305.25	0.0787	-48.337
0.05277	5.2149	303.27	0.0833	-48.443

$\Delta H_7 = -48.28 \pm 0.15\text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.120 - Entalpia de dissolução de  $\text{HCl} \cdot 26.61\text{H}_2\text{O}$  ( $\ell$ ) em DMF ( $120\text{ cm}^3$ ) +  
 +  $\text{FeCl}_3$   $0.1\text{ M}$  ( $1\text{ cm}^3$ ) +  $\text{FeCl}_2$  (c) +  $[\text{Co}(\text{S}_2\text{CN Pr}_2)_3]$  (c) +  
 +  $\text{Pr}_2\text{NH}$  ( $\ell$ )

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.09422	1.8265	300.98	0.0668	-110.08
0.10014	1.9413	310.30	0.0684	-109.33
0.08270	1.6032	305.72	0.0582	-110.98
0.09023	1.7492	307.26	0.0623	-109.43
0.08753	1.6968	308.03	0.0604	-109.65

$\Delta H_8 = -109.89 \pm 0.59\text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.121 - Entalpia de dissolução de  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 53.54\text{H}_2\text{O}$  ( $\ell$ ) em DMF ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  
 +  $\text{FeCl}_3$  0.1 M ( $1 \text{ cm}^3$ ) +  $\text{FeCl}_2$  (c) +  $[\text{Co}(\text{S}_2\text{CN Pr}_2)_3]$  (c) +  
 +  $\text{Pr}_2 \text{NH}$  ( $\ell$ ) +  $\text{HCl}$   $26.61\text{H}_2\text{O}$  ( $\ell$ )

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.19140	1.8012	320.02	0.1171	-208.04
0.16900	1.5904	319.18	0.1045	-209.72
0.15726	1.4800	320.25	0.0970	-209.89
0.15429	1.4520	319.73	0.0953	-209.85
0.16073	1.5126	319.56	0.0989	-208.94

$$\Delta H_9 = -209.29 \pm 0.71 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tabela 3.122 - Entalpia de dissolução de  $\text{Pr}_2^i \text{NH}_2\text{S}_2\text{CN Pr}_2^i$  (c) em DMF ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  
 +  $\text{FeCl}_3$  0.1 M ( $1 \text{ cm}^3$ ) +  $\text{FeCl}_3$  (c) +  $\text{CoSO}_4 \cdot 6.00\text{H}_2\text{O}$  (c)

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.12467	4.4761	312.62	0.0692	-48.331
0.12449	4.4696	315.00	0.0687	-48.417
0.12444	4.4678	302.59	0.0717	-48.560
0.12404	4.4579	311.94	0.0690	-48.283
0.12445	4.4682	312.22	0.0691	-48.284

$$\Delta H_4 = -48.38 \pm 0.05 \text{ kJ mol}^{-1}$$



Tabela 3.123 - Entalpia de dissolução de  $[\text{Co}(\text{S}_2\text{CN Pr}_2^i)_3]$  (c) em  
 DMF (120 cm<sup>3</sup>) + FeCl<sub>3</sub> 0.1 M (1 cm<sup>3</sup>) + FeCl<sub>2</sub> (c)

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.08423	1.4327	308.31	0.0180	-38.735
0.08628	1.4672	308.84	0.0184	-38.731
0.08494	1.4448	300.66	0.0188	-39.122
0.08813	1.4991	305.78	0.0192	-39.163
0.08626	1.4672	308.25	0.0185	-38.867

$\Delta H_6 = -38.92 \pm 0.18 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.124 - Entalpia de dissolução de Pr<sub>2</sub><sup>i</sup> NH (ℓ) em DMF (120 cm<sup>3</sup>) +  
 + FeCl<sub>3</sub> 0.1 M (1 cm<sup>3</sup>) + FeCl<sub>2</sub> (c) +  $[\text{Co}(\text{S}_2\text{CN Pr}_2^i)_3]$  (c)

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.05416	5.3523	316.78	0.0963	-56.996
0.04691	4.6358	317.94	0.0830	-56.924
0.04690	4.6348	315.95	0.0830	-56.580
0.04676	4.6210	315.76	0.0828	-56.579
0.04872	4.8147	316.23	0.0868	-57.010

$\Delta H_7 = -56.82 \pm 0.10 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.125 - Entalpia de dissolução de  $\text{HCl} \cdot 26.61\text{H}_2\text{O}$  ( $\ell$ ) em DMF ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  
 +  $\text{FeCl}_3$  0.1 M ( $1 \text{ cm}^3$ ) +  $\text{FeCl}_2$  (c) +  $[\text{Co}(\text{S}_2\text{CN Pr}_2^i)_3]$  (c) +  $\text{Pr}_2^i\text{NH}(\ell)$

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.07158	1.3876	319.90	0.0516	-118.96
0.06309	1.2230	317.59	0.0460	-119.45
0.09387	1.8197	319.11	0.0676	-118.55
0.07053	1.3673	318.92	0.0512	-119.42
0.06275	1.2164	319.25	0.0456	-119.68

$$\Delta H_8 = -119.21 \pm 0.44 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tabela 3.126 - Entalpia de dissolução de  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 53.54\text{H}_2\text{O}$  ( $\ell$ ) em DMF ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  
 +  $\text{FeCl}_3$  0.1 M ( $1 \text{ cm}^3$ ) +  $\text{FeCl}_2$  (c) +  $[\text{Co}(\text{S}_2\text{CN Pr}_2^i)_3]$  (c) +  
 +  $\text{Pr}_2^i\text{NH}(\ell)$

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.16091	1.5143	318.36	0.0972	-204.35
0.14425	1.3575	317.81	0.0887	-207.66
0.14922	1.4043	317.54	0.0913	-206.30
0.15737	1.4810	317.32	0.0959	-205.48
0.16202	1.5248	318.05	0.0993	-207.12

$$\Delta H_9 = -206.2 \pm 1.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tabela 3.127 - Entalpia de dissolução de  $\text{Bu}_2\text{NH}_2\text{S}_2\text{CN Bu}_2$  (c) em DMF ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  
 $+ \text{FeCl}_3$  0.1 M ( $1 \text{ cm}^3$ ) +  $\text{FeCl}_3$  (c) +  $\text{CoSO}_4 \cdot 6.00\text{H}_2\text{O}$  (c)

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.09897	2.9576	326.06	0.0386	-42.554
0.09382	2.8037	322.53	0.0378	-43.484
0.15003	4.4834	320.72	0.0612	-42.779
0.15137	4.5234	323.07	0.0613	-43.782
0.14872	4.4443	322.31	0.0603	-43.737

$\Delta H_4 = -43.47 \pm 0.46 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.128 - Entalpia de dissolução de  $[\text{Co}(\text{S}_2\text{CN Bu}_2)_3]$  (c) em  
 DMF ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  $\text{FeCl}_3$  0.1 M ( $1 \text{ cm}^3$ ) +  $\text{FeCl}_2$  (c)

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.09884	1.4707	309.57	0.0110	23.154
0.09997	1.4875	308.73	0.0110	22.830
0.10027	1.4920	310.05	0.0112	23.275
0.09925	1.4768	309.52	0.0110	23.055
0.10125	1.5113	308.76	0.0114	23.290

$\Delta H_6 = +23.12 \pm 0.17 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.129 - Entalpia de dissolução de  $\text{Bu}_2\text{NH}$  ( $\ell$ ) em DMF ( $120\text{ cm}^3$ ) +  
 +  $\text{FeCl}_3$   $0.1\text{ M}$  ( $1\text{ cm}^3$ ) +  $\text{FeCl}_2$  (c) +  $[\text{Co}(\text{S}_2\text{CN Bu}_2)_3]$  (c)

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.06925	5.3578	329.13	0.0892	-54.796
0.06941	5.3702	326.24	0.0910	-55.283
0.06273	4.8534	323.53	0.0832	-55.462
0.06329	4.8967	325.78	0.0836	-55.620
0.06407	4.9571	328.02	0.0841	-55.650

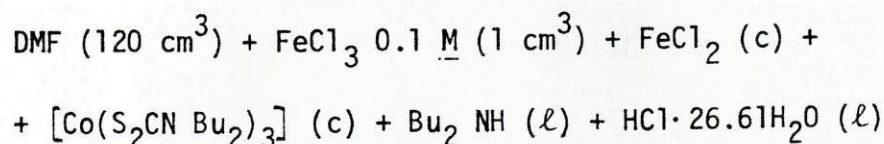
$$\Delta H_7 = -55.36 \pm 0.31 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tabela 3.130 - Entalpia de dissolução de  $\text{HCl} \cdot 26.61\text{H}_2\text{O}$  ( $\ell$ ) em DMF ( $120\text{ cm}^3$ ) +  
 +  $\text{FeCl}_3$   $0.1\text{ M}$  ( $1\text{ cm}^3$ ) +  $\text{FeCl}_2$  (c) +  $[\text{Co}(\text{S}_2\text{CN Bu}_2)_3]$  (c) +  
 +  $\text{Bu}_2\text{NH}$  ( $\ell$ )

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.08393	1.6270	326.20	0.0552	-110.67
0.08223	1.5941	309.42	0.0592	-114.91
0.08075	1.5654	325.53	0.0531	-110.42
0.08184	1.5865	323.97	0.0558	-113.95
0.08002	1.5512	324.17	0.0528	-110.34

$$\Delta H_8 = -112.1 \pm 1.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

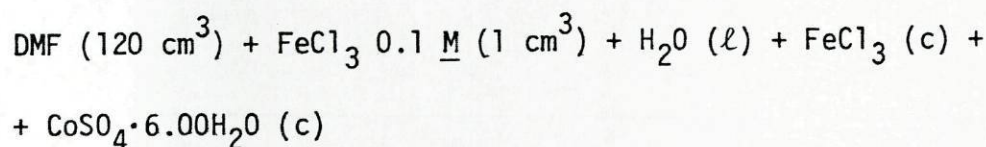
Tabela 3.131 - Entalpia de dissolução de  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 53.54\text{H}_2\text{O}$  ( $\ell$ ) em



massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.16802	1.5812	328.59	0.1044	-216.95
0.16061	1.5115	330.05	0.0980	-214.01
0.16037	1.5092	329.23	0.0979	-213.57
0.16251	1.5294	329.58	0.0993	-213.99
0.16177	1.5224	328.92	0.0989	-213.68

$$\Delta H_9 = -214.44 \pm 0.32 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tabela 3.132 - Entalpia de dissolução de  $\text{Bu}_2^i \text{NH}_2\text{S}_2\text{CN Bu}_2^i$  (c) em



massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.10022	2.9949	310.99	0.0495	-51.401
0.10263	3.0669	310.86	0.0513	-51.998
0.15027	4.4906	312.07	0.0738	-51.287
0.15132	4.5220	311.72	0.0742	-51.149
0.14973	4.4744	311.25	0.0736	-51.198

$$\Delta H_4 = -51.41 \pm 0.31 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tabela 3.133 - Entalpia de dissolução de  $[\text{Co}(\text{S}_2\text{CN Bu}_2^i)_3]$  (c) em DMF ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  
 +  $\text{FeCl}_3$  0.1 M ( $1 \text{ cm}^3$ ) +  $\text{FeCl}_2$  (c)

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.09894	1.4722	307.86	0.0237	-49.560
0.09659	1.4372	312.14	0.0230	-49.953
0.09753	1.4512	310.53	0.0232	-49.644
0.09957	1.4815	308.21	0.0240	-49.928
0.10025	1.4917	309.37	0.0241	-49.983

$\Delta H_6 = -49.81 \pm 0.17 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.134 - Entalpia de dissolução de  $\text{Bu}_2^i \text{NH}$  (l) em DMF ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  
 +  $\text{FeCl}_3$  0.1 M ( $1 \text{ cm}^3$ ) +  $\text{FeCl}_2$  (c) +  $[\text{Co}(\text{S}_2\text{CN Bu}_2^i)_3]$  (c)

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.05156	3.9892	323.71	0.0570	-46.254
0.05738	4.4385	319.83	0.0653	-47.043
0.05679	4.3938	320.78	0.0637	-46.506
0.05482	4.2414	321.27	0.0612	-46.357
0.05563	4.3041	320.52	0.0625	-46.543

$\Delta H_7 = -46.54 \pm 0.27 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.135 - Entalpia de dissolução de  $\text{HCl} \cdot 26.61\text{H}_2\text{O}$  ( $\ell$ ) em DMF ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  
 +  $\text{FeCl}_3$  0.1 M ( $1 \text{ cm}^3$ ) +  $\text{FeCl}_2$  (c) +  $[\text{Co}(\text{S}_2\text{CN Bu}_2^i)_3]$  (c) +  
 +  $\text{Bu}_2^i \text{NH}$  ( $\ell$ )

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.06194	1.2007	313.72	0.0412	-107.65
0.06642	1.2876	313.17	0.0445	-108.23
0.06875	1.3328	313.21	0.0460	-108.10
0.06812	1.3205	314.12	0.0457	-108.71
0.06275	1.2164	314.22	0.0418	-107.98

$\Delta H_g = -108.13 \pm 0.35 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.136 - Entalpia de dissolução de  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 53.54\text{H}_2\text{O}$  ( $\ell$ ) em DMF ( $120 \text{ cm}^3$ ) +  
 +  $\text{FeCl}_3$  0.1 M ( $1 \text{ cm}^3$ ) +  $\text{FeCl}_2$  (c) +  $[\text{Co}(\text{S}_2\text{CN Bu}_2^i)_3]$  (c) +  
 +  $\text{Bu}_2^i \text{NH}$  ( $\ell$ ) +  $\text{HCl} \cdot 26.61\text{H}_2\text{O}$  ( $\ell$ )

massa/g	$10^4 n / \text{mol}$	$\epsilon/\text{JK}^{-1}$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.15603	1.4684	315.53	0.1036	-222.62
0.16061	1.5115	322.65	0.1036	-221.15
0.15882	1.4946	318.56	0.1034	-220.39
0.15993	1.5051	319.17	0.1039	-220.33
0.16224	1.5268	320.07	0.1053	-220.74

$\Delta H_g = -221.05 \pm 0.84 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabela 3.137 - Estudo termoquímico de dialquilditiocarbamatos de cobalto (III)

R	$\Delta H_{r(R)}/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H_f^0 \{[\text{Co}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_3], \text{c}\}/\text{kJ mol}^{-1}$
Et	$+67.1 \pm 1.2$	$-343.2 \pm 4.9$
n-Pr	$+87.8 \pm 1.2$	$-474.1 \pm 7.0$
Pr <sup>i</sup>	$+90.8 \pm 1.0$	$-388.7 \pm 7.2$
n-Bu	$+40.3 \pm 2.2$	$-699.6 \pm 8.2$
Bu <sup>i</sup>	$+65.5 \pm 1.3$	$-626.3 \pm 8.0$

### 3.3 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

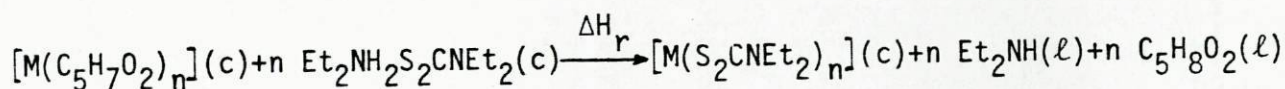
Cavell, Hill e Magee <sup>95</sup> determinaram, por calorimetria de solução, a entalpia de formação padrão do dietilditiocarbamato de dietilamônio, através do estudo da reacção descrita no esquema 3.1, usando como solvente calorimétrico dioxano; tendo obtido para  $\Delta H_r$  o valor de  $-81.1 \pm 3.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  e para  $\Delta H_f^0 (\text{Et}_2\text{NH}_2\text{S}_2\text{CN Et}_2, \text{c})$   $-198.8 \pm 4.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ . No entanto, uma vez que a calorimetria de solução deste composto foi estudada usando vários solventes diferentes, cujos resultados se encontram registados na Tabela 3.138, e a referida entalpia de formação foi também medida, independentemente, por calorimetria de combustão em bomba rotativa (ver 4.8), tendo-se obtido resultados consistentes entre si, o valor apresentado neste trabalho não nos merece qualquer dúvida, podendo parecer concluir-se que no trabalho de Cavell <sup>95</sup> houve um erro sistemático, que se presume tenha sido o uso de um solvente (dioxano) inadequado.



Tabela 3.138 - Estudo termoquímico de  $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{S}_2\text{CN Et}_2$  (c) em diferentes solventes (valores em  $\text{kJ mol}^{-1}$ )

Solvente	$\Delta H_1$	$\Delta H_2$	$\Delta H_3$	$\Delta H_r$
Tolueno	$1.2 \pm 0.2$	$-50.6 \pm 0.4$	$31.0 \pm 0.3$	$-131.0 \pm 0.9$
Benzeno	$2.2 \pm 0.2$	$-41.0 \pm 0.8$	$52.4 \pm 0.5$	$-132.2 \pm 1.7$
Butanona	$3.5 \pm 0.2$	$-73.0 \pm 1.0$	$-11.2 \pm 1.2$	$-131.3 \pm 2.3$
DMF	$4.0 \pm 0.3$	$-57.8 \pm 1.6$	$24.6 \pm 1.4$	$-136.2 \pm 3.5$
Dioxano	$2.1 \pm 0.1$	$-113.8 \pm 1.4$	$-144.4 \pm 1.6$	$-81.1 \pm 3.2$

Os mesmos autores<sup>61,60,96</sup> determinaram também as entalpias de formação padrão dos dietilditiocarbamatos de Cu(II), Ni(II) e Co(III) a partir da reacção de permuta de ligando representada por



usando dioxano como solvente calorimétrico; a partir dos valores de  $\Delta H_r$  obtidos,  $97.5 \pm 1.1$ ,  $94.5 \pm 2.0$  e  $-349.5 \pm 7.3$  kJ respectivamente para Cu(II), Ni(II) e Co(III), calcularam os valores das entalpias de formação padrão dos respectivos complexos cristalinos, respectivamente  $-177 \pm 9.4$ ,  $-118.4 \pm 9.8$  e  $-727.6 \pm 2.6$   $\text{kJ mol}^{-1}$ . Recalculando os valores das entalpias de formação padrão destes complexos, usando os valores experimentais determinados pelos referidos autores<sup>61,60,96</sup> e para os valores auxiliares (entalpias de formação de outras espécies intervenientes nas reacções), valores da literatura e deste trabalho:

$$\Delta H_f^0 [\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2](\text{c}) = -809.9 \pm 1.3 \text{ kJ mol}^{-1}{}^{97}$$

$$\Delta H_f^0 [\text{Ni}_3(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_6](\text{c}) = -2582.9 \pm 6.2 \text{ kJ mol}^{-1}{}^{98}$$

$$\Delta H_f^0 [\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3](\text{c}) = -1364 \pm 18 \text{ kJ mol}^{-1}{}^{*99}$$

\* Este valor, a julgar por outros dos mesmos autores, não merece muita confiança, mas parece ser o único valor publicado na literatura.

$$\Delta H_f^0 \text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2 (\ell) = -425.5 \pm 1.0 \text{ kJ mol}^{-1}{}^{100}$$

obtiveram-se, para entalpias de formação dos complexos cristalinos de Cu (II) , Ni (II) e Co (III) respectivamente os seguintes valores: -150.9, -205.9 e -872.7 kJ mol<sup>-1</sup>.

Verifica-se ainda que estes valores são consideravelmente diferentes dos obtidos neste trabalho respectivamente -169.6±3.6, -233.0±3.6 e -343.2±4.9 kJ mol<sup>-1</sup>, o que mais uma vez se julga ser devido a um erro sistemático na execução dos trabalhos de Cavell <sup>61,60,96</sup> : o dioxano não parece ser o solvente ideal para o estudo destes complexos, nem talvez as reacções de substituição as mais adequadas para o estudo dos compostos em questão.

C A P I T U L O 4

CALORIMETRIA DE COMBUSTÃO EM BOMBA ROTATIVA

#### 4.1 - INTRODUÇÃO

No capítulo anterior focou-se que a entalpia de formação de um composto pode ser calculada através do estudo de uma reacção, envolvendo o composto como reagente ou produto, desde que as entalpias de formação de todos os outros reagentes e produtos sejam conhecidas. A referida reacção tem conteúdo de ser completa e única, isto é, não ser acompanhada de reacções laterais como decomposição, etc., apresentando todos os reagentes e produtos num estado químico e físico bem definido. Por estas razões o estudo de reacções de combustão apresenta, para alguns compostos, vantagens experimentais. O processo de combustão é normalmente estudado sob oxigénio a alta pressão e, se necessário, usando compostos de combustão fácil (óleo de parafina, ácido benzóico) como auxiliares, para assegurar uma combustão rápida e completa. A calorimetria de combustão tem, por isso, sofrido um grande desenvolvimento, com o desenvolvimento de aparelhos de alta precisão, sendo corrente, para séries de cinco/seis determinações experimentais, alcançar desvios padrão de apenas  $\pm 0.01\%$ . Por estas razões e sendo as reacções estudadas para a determinação das entalpias padrão de formação dos dialquilditiocarbamatos de dialquilamónio reacções complexas, estes valores foram confirmados por calorimetria de combustão, usando uma bomba de combustão rotativa. A técnica de combustão em bomba rotativa foi introduzida por Sunner<sup>101</sup>.

#### 4.2 - DESCRIÇÃO DO CALORIMETRO DE BOMBA ROTATIVA

Todas as medições foram efectuadas com o calorímetro de bomba rotativa originalmente existente no National Physical Laboratory, Teddington<sup>102</sup> e, posteriormente, transferido para a Universidade de Manchester.

##### 4.2.1 - SISTEMA CALORIMÉTRICO

O corpo da bomba de combustão, esquematizado na Figura 4.1, é de aço revestido a platina (0.5 mm de espessura), sendo o anel (a) e o cadinho (b) de platina. A parte superior da bomba (c) e as adaptações internas são revestidas igualmente a platina; as válvulas (d,e) são de aço inoxidável sendo as respectivas bases de uma liga de 5% Pt/Au. As engrenagens (G1-4) e as rodas

dentadas (B1-3) permitem a rotação simultânea em torno dos eixos longitudinal e transversal da bomba; o contrapeso (f) contrabalança o peso da parte superior da bomba ( $\approx 1.7$  Kg) reduzindo assim a deterioração da bomba e o desgaste no mecanismo de rotação. A bomba contém, na sua parte inferior, uma resistência de aquecimento enrolada exteriormente (u) - Figura 4.2. O vaso calorimétrico (m) - Figura 4.2 - é dimensionado de tal modo que a quantidade de água necessária para preencher o espaço não ocupado pela bomba seja mínimo. O agitador (y) é formado por uma pá única. A temperatura do calorímetro é medida com um termómetro de quartzo (z). O banho termostático (n) é cilíndrico e nele estão inseridos o sensor de um controlador de temperatura Halikainen, uma resistência de aquecimento de fraca potência e outra de alta potência, uma serpentina de arrefecimento (c.c), dois agitadores (s1 e s2) e uma bomba (sp) para circulação da água através da tampa (x).

A tampa do banho é composta por duas partes separadas, mas sobreponíveis, que permitem o acesso da água através das cavidades das dobradiças. A parte do lado direito da tampa possui um orifício coberto a vidro através do qual se vê a água circular. No lado esquerdo, a tampa tem quatro orifícios destinados à passagem do termómetro (z), à ligação ao eixo de rotação da bomba (bd), à passagem de contactos eléctricos e do veio do agitador (y).

Os motores dos agitadores do banho (m1, m2), do agitador do calorímetro (m3) e de rotação da bomba (m4) e as respectivas caixas de transmissão, estão colocados na placa de suporte (mp), suspensa, a uma altura variável do banho calorimétrico, em dois pilares (p1, p2).

A transmissão de movimento entre os diversos motores e respectivos agitadores é feita por barras rígidas, com uniões e inserções de borracha. O veio de transmissão, entre o motor de rotação da bomba e o eixo de rotação, é de Teflon (para reduzir perdas de calor do calorímetro) sendo os restantes veios em aço.

As fontes de alimentação dos motores, do controlador de temperatura e da resistência de aquecimento estão colocadas num painel de distribuição fixo na base do sistema.

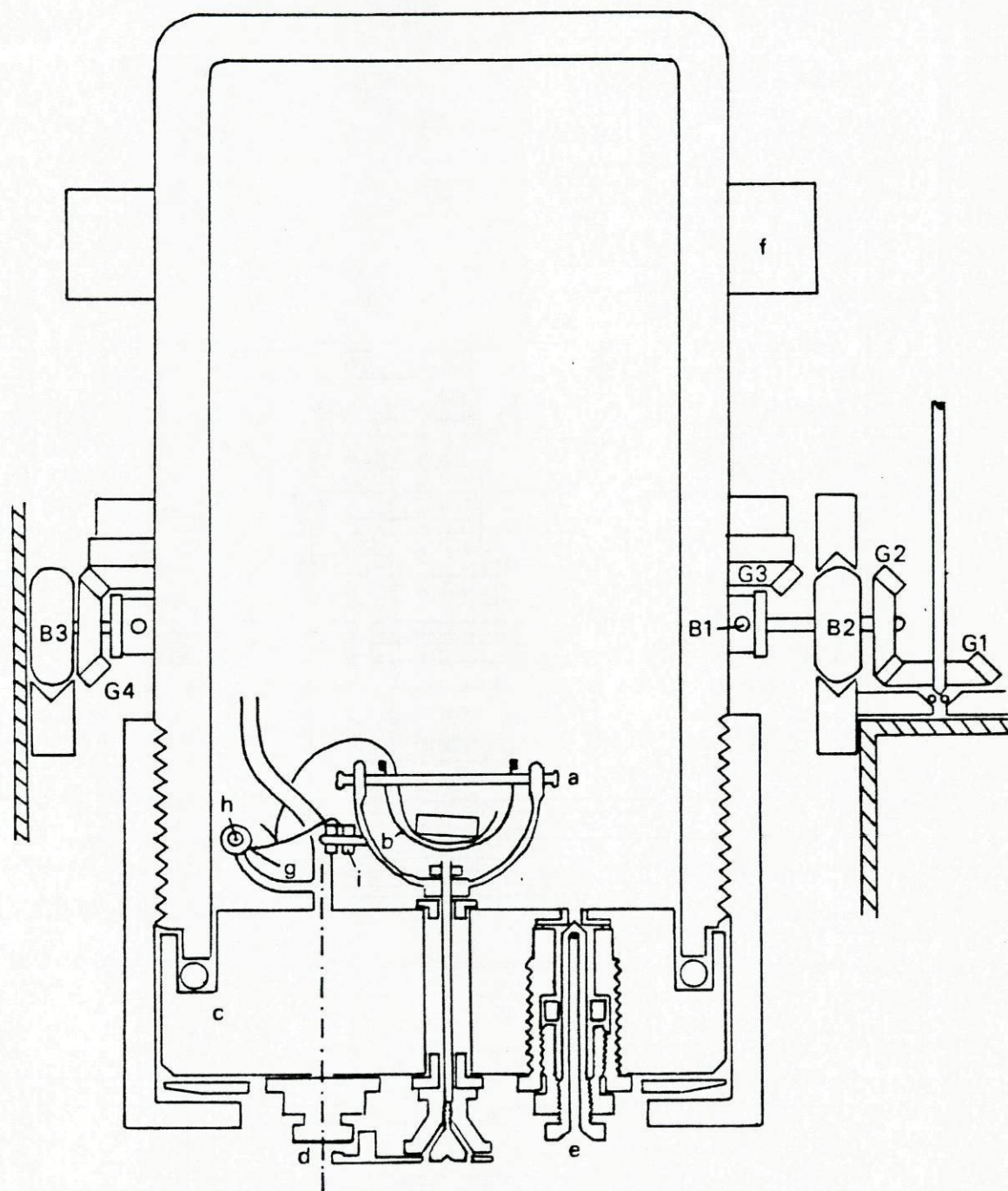


Figura 4.1 - Calorímetro de combustão de bomba rotativa N.P.L. -  
- Corpo da bomba.

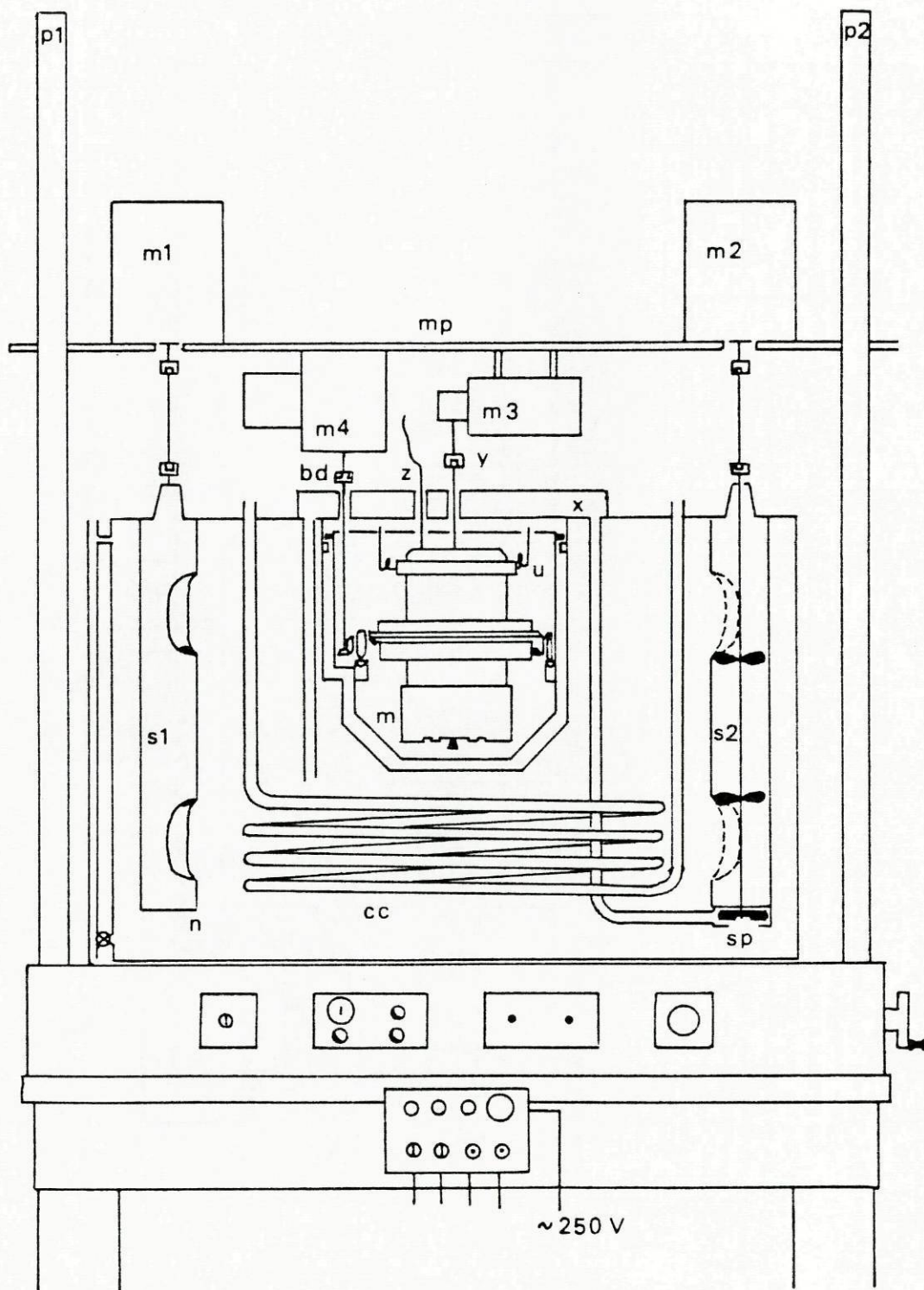


Figura 4.2 - Calorímetro de combustão de bomba rotativa N.P.L. - Esquema geral

#### 4.2.2 - EQUIPAMENTO AUXILIAR

##### (A) SISTEMA DE IGNIÇÃO

A unidade foi projectada e construída em Manchester e consiste num acumulador de carga com a capacidade de 1281  $\mu\text{F}$ . A ignição é provocada pela descarga do condensador através do fio de platina (g) (ver Figura 4.1) colocado entre os electrodos (h,i). A energia de ignição é calculada por

$$\Delta U (\text{ignição}) = \frac{1}{2} C V_1^2 - \frac{1}{2} C V_2^2$$

em que  $V_1$  e  $V_2$  são os valores do potencial no condensador, respectivamente antes e depois da descarga, medidos por um voltímetro digital.

##### (B) LINHA DE FORNECIMENTO DE OXIGÉNIO

Usou-se oxigénio de elevado grau de pureza sem qualquer purificação; a pressão de enchimento da bomba foi controlada com um manómetro Budenburg graduado em atmosferas e com precisão de  $\pm 10$  kPa.

##### (C) SISTEMA DE REGISTO DE TEMPERATURA

A temperatura do calorímetro é medida, em intervalos de 20 s, com um termómetro de quartzo Hewlett Packard HP2804 (precisão de  $\pm 10^{-4}$  K), acoplado a um microcomputador Commodore 8096 programado para o cálculo de variação de temperatura adiabática (ver 4.6).

#### 4.3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As amostras (sólidas) são prensadas sob a forma de pastilha. Para alguns compostos a pastilha foi selada num saco de poliéster (Melinex), usando os métodos descritos por Skinner e Snelson<sup>10</sup> e Suradi<sup>104</sup>; para outros compostos foi usado óleo de parafina como auxiliar de combustão.

As pesagens das amostras foram efectuadas com uma microbalança Sar



torius 2405; o cadinho de platina é aquecido numa chama de bico de Bunsen (no dia anterior à experiência) e guardado num exsiccador com gel de sílica.

O fio de platina (0.5 mm de diâmetro e 20-60 mm de comprimento) é aquecido moderadamente, numa chama de Bunsen, para o limpar e temperar e é ligado entre os electrodos da bomba. Um bocado de fio de algodão, previamente pesado, é usado como rastilho a partir do fio de platina.

Depois de pesado o cadinho, a pastilha (ou o saco de Melinex) é pesado no cadinho. No caso de se usar óleo de parafina, este é colocado no cadinho também pesado. Coloca-se, então, o cadinho com o seu conteúdo no anel de suporte. O fio de algodão é posto em contacto com a pastilha (ou o saco de Melinex) de modo a não tocar em nenhuma parte metálica da bomba. Pipetam-se para dentro da bomba 10.00 cm<sup>3</sup> de água, após o que a parte superior da bomba (com o cadinho, etc.) é colocada cuidadosamente no corpo da bomba, tendo o cuidado de colocar o 'o' ring e posteriormente o anel vedante. A bomba é ligada à linha de fornecimento de oxigênio, que é admitido até atingir a pressão de 30 atmosferas, após o que se verifica que as válvulas não tenham fugas. A bomba é, de seguida, invertida com muito cuidado para que o suporte do cadinho não caia. A lingueta de contacto para a ignição é levantada (com auxílio de uma peça especial em forma de gancho) ligada ao electrodo da bomba, após o que a bomba é ligada ao calorímetro.

O calorímetro é então cuidadosamente colocado no banho termostático e a água contida num matrãs (previamente pesada) é colocada no calorímetro, após o que se coloca a tampa. As ligações eléctricas são então efectuadas, a parte esquerda da tampa do banho é colocada, verificando-se que o agitador da bomba esteja perfeitamente adaptado; o termómetro de quartzo é fixado e o calorímetro finalmente fechado por um pequeno parafuso na tampa. A parte direita da tampa do banho é seguidamente fechada, a placa de suporte dos motores é descida e os veios de transmissão são convenientemente colocados. Ligam-se os agitadores do banho e do calorímetro, o qual é aquecido até cerca de 23.1<sup>o</sup> C, usando a resistência interna de aquecimento; atingido o equilíbrio, começam-se as leituras de temperatura cerca dos 23.4<sup>o</sup> C; passados 20 minutos, provoca-se a ignição (através do sistema descrito em 4.2.1) e um minuto depois,

(tendo a elevação de temperatura atingido cerca de dois terços da elevação total), liga-se o sistema de rotação da bomba que é mantido em funcionamento até ao fim da experiência. O tempo de duração de uma experiência é de cerca de 65 minutos.

#### 4.4 - ANÁLISE DOS PRODUTOS DE COMBUSTÃO

##### 4.4.1 - ANÁLISE DO DIÓXIDO DE CARBONO

A massa de substância utilizada foi calculada pelo método de Jessup<sup>105</sup> com base na massa de dióxido de carbono produzida. A massa de dióxido de carbono produzida por grama de amostra foi medida em experiências separadas, tendo a bomba apenas 1,00 cm<sup>3</sup> de água, visto uma grande quantidade de água na bomba poder dissolver parte do dióxido de carbono formado, não sendo portanto de confiança as recolhas feitas nessas condições. O dióxido de carbono produzido é deixado sair lentamente (cerca de 120 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) através de um tubo de secagem e dois tubos, previamente pesados, com Carbosorb; depois da bomba evacuada, faz-se passar uma corrente de oxigénio puro durante cerca de 30 minutos para assegurar que todo o dióxido de carbono residual foi arastado. No caso de se verificar a presença de um resíduo pequeno de carbono, menor que 1 mg, (sinal de que a combustão foi incompleta) a energia de combustão é corrigida; nos casos em que a massa de carbono é maior, a experiência é rejeitada.

##### 4.4.2 - DETERMINAÇÃO DE ÁCIDO NÍTRICO

O ácido nítrico formado é determinado reduzindo os nitratos produzidos pelo método de Devard<sup>106</sup>. O amoníaco formado é destilado e recolhido numa solução de ácido clorídrico padrão, titulando-se o excesso de ácido clorídrico com hidróxido de sódio.

##### 4.4.3 - DETERMINAÇÃO DE ÁCIDO NITROSO

A determinação do ácido nitroso é feita por um método colorimétrico

co<sup>106</sup>. Quando soluções ácidas diluídas de ácido sulfanílico e l-naftilamina reagem com ácido nitroso, produz-se uma coloração vermelha que pode ser utilizada para a determinação colorimétrica dos nitritos. O ácido sulfanílico é convertido no composto diazo correspondente que reage com a l-naftilamina originando o ácido 4(1-naftilamino)azobenzenossulfônico(vermelho). A coloração não aparece imediatamente, mas uma comparação satisfatória de cores pode ser feita após 10 a 15 minutos, desde que a amostra e a solução padrão sejam tratadas exactamente da mesma forma.

#### 4.5 - DETERMINAÇÃO DO EQUIVALENTE ENERGÉTICO DO CALORÍMETRO

O equivalente energético do calorímetro foi determinado usando ácido benzoico padrão, N.B.S. referência 39i, que tem como valor certificado uma energia de combustão, nas condições padrão, de  $-\Delta U_C^0 = 26433.9 \pm 3.0 \text{ Jg}^{-1}$ . Para as condições experimentais, 1.00 cm<sup>3</sup> de água na bomba, amostras com cerca de 1.5g sob oxigênio a 3.04 MPa, o valor foi corrigido para  $-\Delta U_C = 26435.7 \pm 3.6 \text{ Jg}^{-1}$ , multiplicando o valor certificado por um factor  $f^{107}$  dado por:

$$f = 1 + 10^{-6} [20(P-30) + 42(m_a/V-3) + 30(m_{\bar{a}g}/V-3) - 45(T-298.15)]$$

em que:

- P - pressão inicial de oxigênio, em atmosferas
- $m_a$  - massa de amostra, em gramas
- $m_{\bar{a}g}$  - massa da água colocada inicialmente na bomba
- V - volume interno da bomba, em decímetros cúbicos
- T - temperatura absoluta, Kelvin, a que a combustão deve ser referida.

Para o fio de algodão usado como rastilho de combustão de fórmula empírica  $C_{1.686}H_{0.8431}O$ ,  $\Delta U_C^0 = -16250 \text{ Jg}^{-108}$ . Para estas experiências de calibração  $\Delta U_C$  (ver definições em 4.7 deste trabalho), as correcções para o estado padrão e as capacidades caloríficas do conteúdo da bomba,  $\epsilon_i$  e  $\epsilon_f$  foram calculados pelo método de Hubbard e colaboradores<sup>108</sup>,  $\Delta m(H_2O)$  é a diferença entre a massa de água adicionada ao calorímetro em cada experiência e 4063.3 g. A partir de sete expe

riências de calibração, calculou-se o valor de  $\epsilon_{\text{cal}} = 20695.1 \pm 0.6 \text{ JK}^{-1}$ . Os valores obtidos nas diferentes experiências encontram-se registados na Tabela 4.1. As correcções correspondentes à formação de ácido nítrico baseiam-se no valor de  $-59.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  para a energia de formação de  $\text{HNO}_3$  0.1 M a partir de  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ <sup>92</sup>

#### 4.6 - CÁLCULO DE $\Delta T_{ad}$

Numa reacção de combustão o cálculo de  $\Delta T_{ad}$  é análogo ao efectuado numa reacção de solução (ver 3.1.5). Contudo, na combustão de compostos com enxofre, sendo a combustão feita numa bomba rotativa, a energia de agitação não é constante ao longo de toda a experiência, podendo a energia extra ser calculada dos seguintes modos:

- i) Quando o motor faz parte do calorímetro, a energia de rotação pode ser medida directamente como energia eléctrica;
- ii) A energia de rotação é medida numa série de experiências independentes e como se prova ser constante para um determinado intervalo de tempo, então a rotação é feita exactamente durante o mesmo tempo na experiência de combustão e de calibração;
- iii) O método apresentado por Good e colaboradores<sup>109</sup> parece ser a melhor alternativa: a rotação da bomba começa num tempo, determinado pelo tempo de resposta do calorímetro (quando ocorreu 60% da elevação de temperatura) e permanece até ao fim da experiência. Este método apenas exige que o efeito da energia seja constante numa experiência individual, não requerendo equipamento extra, necessário no método indicado em (i), apresentando ainda a vantagem de exigir um menor rigor que o método indicado em (ii) que exige que a velocidade de produção de energia seja constante numa série de experiências.

O método (iii) apresenta o problema da energia extra (devida à rotação) durante a maior parte do tempo do período de reacção e na totalidade do período final; uma vez que a rotação da bomba fornece energia ao calorímetro durante o período final, há duas temperaturas de convergência: uma para

Tabela 4.1 - Resultados da determinação do equivalente energético do calorímetro de bomba rotativa

	1	2	3	4	5	6	7
$m'$ (ac. benz.)/g	1.504324	1.540293	1.515773	1.497040	1.479632	1.488846	1.503666
$m''$ (algodão)/g	0.002608	0.003030	0.002644	0.002742	0.002565	0.003089	0.002846
$\Delta T_{ad}/K$	1.926594	1.973110	1.941167	1.917835	1.895051	1.907494	1.926317
$\epsilon_i/JK^{-1}$	14.34	14.39	14.36	14.33	14.31	14.32	14.34
$\epsilon_f/JK^{-1}$	15.95	16.04	15.98	15.93	15.89	15.91	15.95
$\Delta m(H_2O)/g$	-10.5	-10.8	-10.8	-10.6	-11.0	-11.2	-11.0
$-\Delta U$ (ac. benz.)/J	39767.86	40718.72	40070.52	39575.30	39115.11	39358.69	39750.46
$\Delta U(HNO_3)/J$	4.39	8.07	3.18	6.54	3.15	2.82	3.39
$\Delta U$ (ignição)/J	0.73	0.83	0.72	0.80	0.75	0.84	0.77
$\Delta U$ (algodão)/J	42.35	49.21	42.94	44.53	41.66	50.17	46.22
$-\Delta U$ (PBI)/J	39815.33	40776.83	40117.36	39627.17	39160.67	39412.52	39800.84
$\epsilon/JK^{-1}$	20695.38	20696.57	20697.02	20693.25	20696.13	20694.17	20692.94

$$\epsilon_{cal} = 20695.1 \pm 0.6 \text{ JK}^{-1}$$

o período inicial (agitação e troca de calor com o exterior) e outra para o período final (rotação, agitação e troca de calor com o exterior).

Rearranjando a equação (3.3) obtêm-se, para o período inicial:

$$T_{\infty} = T_j + u/k$$

e, para o período final:

$$T'_{\infty} = T_j + (u + r)/k ,$$

em que  $r$  é a contribuição devida à rotação.

No período inicial:

$$g_i = k (T_{\infty} - T_j)$$

e no período final:

$$g_f = k (T'_{\infty} - T_f)$$

e como a rotação se iniciou no tempo,  $t_r$ , em que ocorreu 63% da elevação de temperatura, então:

$$-g_i(t_r - t_i) - g_f(t_f - t_r) = k \int_{t_i}^{t_r} (T - T_{\infty}) dt + \int_{t_r}^{t_f} (T - T'_{\infty}) dt$$

O resultado desta integração é idêntico ao da eq (3.14), logo o uso deste método faz automaticamente a correção para o aumento de energia devido à rotação, visto os tempos  $t_x$  e  $t_r$  coincidirem com o tempo para o qual se verifica 63% da elevação da temperatura. Os valores de  $\Delta T_{ad}$  foram determinados usando um programa originário do Grupo de Termoquímica da Universidade de Manchester<sup>110</sup>.

#### 4.7 - CÁLCULO DA ENTALPIA DE COMBUSTÃO

O cálculo da energia de combustão padrão do composto para o processo isotérmico,  $\Delta U_C^0$ , é feito de acordo com o estabelecido por Hubbard e colaboradores<sup>108</sup>.

$$\Delta U_c^0 = \Delta U(\text{P.B.I.}) - \Delta U(\text{ignição}) - \Delta U(\text{algodão}) - \Delta U(\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2) - \Delta U_\Sigma - \Delta U(\text{auxiliares}) + \Delta U(\text{carbono})$$

em que  $\Delta U(\text{P.B.I.})$  é a variação de energia no processo de bomba isotérmico, à temperatura de referência de 298.15 K, calculada por:

$$\Delta U(\text{P.B.I.}) = -\epsilon_{\text{cal}} \Delta T_{\text{ad}} + (T_i - 298.15)\epsilon_i + (298.15 - T_f + \Delta T)\epsilon_f$$

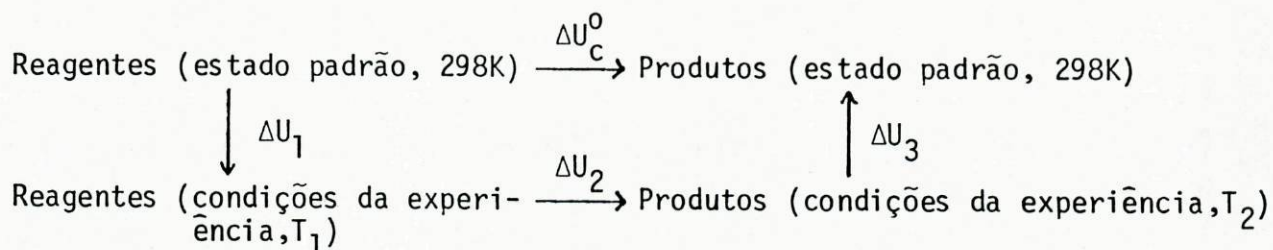
em que:

- $\epsilon_{\text{cal}}$  - equivalente energético do sistema calorimétrico (ver 4.5 deste trabalho);
- $\epsilon_i$  - capacidade calorífica do conteúdo inicial da bomba (oxigênio, composto, cadinho, água e eventuais auxiliares de combustão) calculada pela soma das capacidades caloríficas dos respectivos componentes;
- $\epsilon_f$  - capacidade calorífica do conteúdo final da bomba;
- $T_i$  - temperatura inicial do calorímetro;
- $T_f$  - temperatura final do calorímetro;
- $\Delta T$  - correcção para o efeito de qualquer energia adicionada ou removida;
- $\Delta T_{\text{ad}}$  - elevação de temperatura corrigida para o processo suposto adiabático (ver 3.1.5 deste trabalho).

O cálculo do termo  $\Delta U_\Sigma$ , que faz as correcções para as condições padrão a 298.15 K, é complexo; inicialmente foi calculado para a combustão de compostos contendo carbono, hidrogênio e oxigênio por Washburn<sup>111</sup>. Este tratamento, conhecido por Correcção de Washburn, foi estendido por Hubbard, Scott e Waddington<sup>108a</sup> a compostos com azoto, enxofre e halogêneos e por Hu e colaboradores<sup>112a</sup> a compostos com cloro.

O método geral para o cálculo da correcção  $\Delta U_\Sigma$  é o seguinte:

o processo global pode ser considerado como:



Como  $\Delta U_2$  \u00e9 a energia correspondente ao processo que ocorre na bomba, permanecem dois termos por conhecer:  $\Delta U_1$  e  $\Delta U_3$ .

$\Delta U_1$  corresponde \u00e0 varia\u00e7\u00e3o de energia entre os componentes no estado padr\u00e3o (puros, \u00e0 press\u00e3o de 1 atmosfera e a 298.15 K) e nas condi\u00e7\u00f5es da experi\u00eancia; esta varia\u00e7\u00e3o de energia engloba v\u00e1rios processos: evapora\u00e7\u00e3o de \u00e1gua e sua satura\u00e7\u00e3o com oxig\u00eanio e azoto, dissolu\u00e7\u00e3o do oxig\u00eanio e azoto na restante \u00e1gua l\u00edquida, a uma temperatura  $T_1$  diferente da temperatura de refer\u00eancia e a uma press\u00e3o superior. Todos os efeitos energ\u00e9ticos destes processos s\u00e3o calcul\u00e1veis a partir de dados existentes na literatura. O azoto gasoso \u00e9 convencionalmente tratado como oxig\u00eanio uma vez que est\u00e1 presente apenas em pequena quantidade e as suas propriedades s\u00e3o suficientemente semelhantes \u00e0s do oxig\u00eanio, pelo que o erro cometido \u00e9 insignificante.

O termo final,  $\Delta U_3$ , \u00e9 a soma dos efeitos energ\u00e9ticos de separa\u00e7\u00e3o dos produtos (separa\u00e7\u00e3o do  $\text{CO}_2$  (g) da solu\u00e7\u00e3o da bomba e condensaa\u00e7\u00e3o da \u00e1gua gasosa) e passagem dos componentes das condi\u00e7\u00f5es em que se realiza a experi\u00eancia para as condi\u00e7\u00f5es padr\u00e3o a 298 K. O termo total  $\Delta U_2$ , diferen\u00e7a entre  $\Delta U_1$  e  $\Delta U_3$ , \u00e9 um dos termos de energia a subtrair \u00e0 energia total,  $\Delta U(\text{P.B.I.})$ .

Calcula-se, ent\u00e3o, a energia padr\u00e3o de combust\u00e3o do composto, pela express\u00e3o

$$\begin{aligned}
 \Delta U_C^0 = & \Delta U(\text{P.B.I.}) - \Delta U(\text{ignic\u00e7\u00e3o}) - \Delta U(\text{algod\u00e3o}) - \Delta U(\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2) - \Delta U_2 - \\
 & - \Delta U(\text{auxiliares}) + \Delta U(\text{carbono})
 \end{aligned}$$

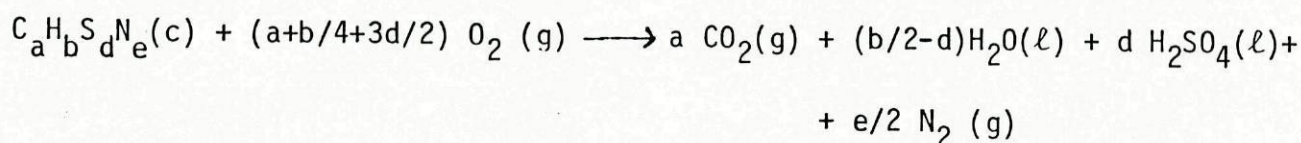
e a entalpia de combust\u00e3o, atrav\u00e9s de

$$\Delta H_C^0 = \Delta U_C^0 + \Delta n RT$$

em que  $\Delta n$  \u00e9 a varia\u00e7\u00e3o do n\u00famero de moles de g\u00e1s, para a reac\u00e7\u00e3o de combus-



tão, representada genericamente por:



Os cálculos foram efectuados a partir de um programa originário da Universidade de Manchester <sup>113</sup>.

#### 4.8 - O INTERVALO DE INCERTEZA

O desvio padrão da média da energia de combustão foi calculado a partir da relação

$$\sigma = \sqrt{(\sigma \epsilon_{cal})^2 + (\sigma \Delta U_B)^2 + (\sigma \Delta U_C^0)^2 + (\sigma \Delta_{CO_2})^2}$$

em que:

- $\sigma \epsilon_{cal}$  - desvio padrão da média do equivalente energético do calorímetro;
- $\sigma \Delta U_B$  - desvio padrão da média da energia de combustão padrão do ácido benzoico;
- $\sigma \Delta U_C^0$  - desvio padrão da média da energia de combustão padrão;
- $\sigma \Delta_{CO_2}$  - desvio padrão da média da análise de dióxido de carbono.

Os intervalos de confiança associados aos valores das entalpias de combustão e formação padrão são tomados de acordo com a sugestão de Rossini<sup>91</sup>, como duas vezes o desvio padrão da média e incluem as incertezas associadas às calibrações e parâmetros termodinâmicos auxiliares.

#### 4.9 - DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE ENTALPIAS DE FORMAÇÃO PADRÃO DE DIALQUILDITIOCARBAMATOS DE DIALQUILAMÔNIO POR CALORIMETRIA DE COMBUSTÃO

O procedimento experimental usado com os compostos supracitados foi o descrito por Waddington e colaboradores<sup>114</sup> para calorimetria de combustão de compostos organossulfúricos.

Os compostos foram queimados sob a forma de pastilha. Para os compostos com o grupo alquilo etil e propil, as pastilhas foram seladas em sacos de Melinex; para os compostos com  $R = Pr^i$  e  $Bu^i$  verificou-se que a mesma técnica não podia ser utilizada, pois as combustões eram explosivas e portanto incompletas. O problema foi solucionado utilizando óleo de parafina como auxiliar de combustão. A massa de Melinex usada em cada experiência foi corrigida através da fracção em massa de água ( $0.0032$ )<sup>110</sup>; a energia de combustão do Melinex seco foi tomada como  $\Delta U_C^0(\text{Melinex}) = -22902 \pm 5 \text{ Jg}^{-1}$  e a massa de dióxido de carbono produzido pelo Melinex foi calculada de acordo com valores da literatura<sup>103</sup>. Para o óleo de parafina,  $C H_{1.886 \pm 0.01}$ ,  $\Delta U_C^0 = -45966.3 \pm 2.0 \text{ Jg}^{-1}$ <sup>115</sup>. A quantidade de substância queimada em cada experiência foi corrigida com base na massa média de dióxido de carbono produzida. Nas experiências efectuadas para determinação da massa de dióxido de carbono obtida na queima dos diferentes dialquilditiocarbamatos de dialquilamônio, obtiveram-se os seguintes valores (em percentagem):  $R = Et(99.82 \pm 0.02)$ ;  $R = Pr(99.37 \pm 0.02)$ ;  $R = Pr^i(99.85 \pm 0.02)$ ;  $R = Bu^i(99.74 \pm 0.12)$ . Para o cálculo da massa no vazio das amostras dos diferentes compostos queimados nas várias experiências admitiu-se que o valor da massa específica para os diferentes compostos era de  $1.2 \text{ g cm}^3$ . Igualmente se admitiu que, para todos os compostos a  $298.15 \text{ K}$   $(\delta U/\delta P)_T = -0.1 \text{ J g}^{-1} \text{ MPa}^{-1}$ , valor típico para a grande maioria dos sólidos orgânicos<sup>111</sup>.

Os valores obtidos experimentalmente para a combustão dos dialquilditiocarbamatos de dialquilamônio com o grupo alquilo = Et, Pr,  $Pr^i$  e  $Bu^i$  encontram-se registados nas Tabelas 4.2 a 4.5 respectivamente.

Tabela 4.2 - Energia de combustão de Et<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>S<sub>2</sub>CN Et<sub>2</sub> (c)

	1	2	3	4
m'(composto)/g	1.083863	0.987421	1.086263	0.964456
m''(melinex)/g	0.048994	0.051397	0.051896	0.051776
m'''(algodão)/g	0.003022	0.003023	0.003128	0.003208
ΔT <sub>ad</sub> /K	1.855666	1.698802	1.863110	1.660573
ε <sub>i</sub> /JK <sup>-1</sup>	53.1	52.9	53.1	52.9
ε <sub>f</sub> /JK <sup>-1</sup>	55.3	54.9	55.4	54.8
Δm(H <sub>2</sub> O)/g	-11.0	-12.1	-10.9	-11.1
-ΔU(PBI)/J	38417.4	35161.6	38572.3	34377.2
ΔU(HNO <sub>3</sub> + HNO <sub>2</sub> )/J	88.3	88.0	87.1	89.5
ΔU(ignição)/J	1.0	0.8	1.1	1.1
ΔU(carbono)/J	6.6	6.6	0.0	16.5
ΔU <sub>Σ</sub> /J	21.8	20.7	22.0	20.5
-m''ΔU <sub>C</sub> <sup>0</sup> (melinex)/J	1122.1	1177.1	1188.5	1185.8
-m'''ΔU(algodão)/J	49.1	49.1	50.8	52.1
-ΔU <sub>C</sub> <sup>0</sup> (composto)/Jg <sup>-1</sup>	34267.9	34263.5	34266.8	34262.5

$$\Delta U_C^0 = -34265.0 \pm 1.3 \text{ Jg}^{-1}$$

Tabela 4.3 - Energia de combustão de  $n\text{Pr}_2\text{NH}_2\text{S}_2\text{CN } n\text{Pr}_2$ 

	1	2	3	4	5
$m'$ (composto)/g	1.016972	0.989068	1.105464	0.828090	0.959231
$m''$ (melinex)/g	0.056188	0.052189	0.054185	0.050464	0.058111
$m'''$ (algodão)/g	0.003041	0.003372	0.003052	0.003102	0.003064
$\Delta T_{ad}/K$	1.873635	1.820481	2.027008	1.534100	1.774452
$\epsilon_i/\text{JK}^{-1}$	53.1	53.0	53.2	52.7	53.0
$\epsilon_f/\text{JK}^{-1}$	55.3	55.1	55.6	54.4	55.0
$\Delta m(\text{H}_2\text{O})/\text{g}$	-11.0	-10.8	-11.7	-11.0	-11.4
$-\Delta U(\text{PBI})/\text{J}$	38789.3	37690.3	41959.1	31759.3	36732.9
$\Delta U(\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2)/\text{J}$	84.7	101.5	80.6	82.1	86.5
$\Delta U(\text{ignição})/\text{J}$	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
$\Delta U_{\Sigma}/\text{J}$	26.3	25.4	27.8	22.8	25.3
$-m'' \Delta U_C^0(\text{melinex})/\text{J}$	1286.8	1195.2	1240.9	1155.7	1330.9
$m''' \Delta U_C^0(\text{algodão})/\text{J}$	49.4	54.8	49.6	50.4	49.8
$-\Delta U_C^0(\text{composto})/\text{Jg}^{-1}$	36717.8	36713.7	36689.7	36768.0	36737.0

$$\Delta U_C^0 = -36725.0 \pm 13.1 \text{ Jg}^{-1}$$

Tabela 4.4 - Energia de combustão de  $\text{Pr}_2^i \text{NH}_2\text{S}_2\text{CN Pr}_2^i$  (c)

	1	2	3	4
$m'$ (composto)/g	0.995523	0.816984	0.784388	0.875845
$m''$ (melinex)/g	0.063084	—	—	—
$m'''$ (parafina)/g	—	0.571776	0.561080	0.596044
$m''''$ (algodão)/g	0.002918	0.002998	0.002966	0.002811
$\Delta T_{ad}/K$	1.844620	2.728845	2.646286	2.886829
$\epsilon_i / \text{JK}^{-1}$	53.02	53.91	53.83	54.06
$\epsilon_f / \text{JK}^{-1}$	55.16	57.06	56.87	57.45
$\Delta m (\text{H}_2\text{O})/g$	-10.1	-10.8	-10.8	-10.8
$-\Delta U(\text{PBI})/J$	38195.3	56501.6	54791.7	59773.8
$\Delta U(\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2)/J$	87.8	90.4	89.0	90.1
$\Delta U(\text{ignição})/J$	1.1	1.1	1.1	1.1
$\Delta U_{\Sigma}/J$	26.1	43.2	42.2	45.3
$-m'' \Delta U_c^0(\text{melinex})/J$	1444.8	—	—	—
$-m''' \Delta U_c^0(\text{parafina})/J$	—	26282.4	25790.8	27397.9
$-m'''' \Delta U_c^0(\text{algodão})/J$	47.4	48.7	48.2	45.7
$-\Delta U_c^0(\text{composto})/ \text{Jg}^{-1}$	36752.6	36764.2	36742.5	36757.3

$$\Delta U_c^0 = -36754.2 \pm 4.6 \text{ Jg}^{-1}$$

Tabela 4.5 - Energia de combustão de  $\text{Bu}_2^i \text{NH}_2\text{S}_2\text{CN Bu}_2^i$  (c)

	1	2	3	4
$m'$ (composto)/g	0.864113	0.827476	0.872244	0.847319
$m''$ (parafina)/g	0.510742	0.558661	0.525382	0.546576
$m'''$ (algodão)/g	0.003079	0.002703	0.002841	0.002932
$\Delta T_{ad}/K$	2.746822	2.784863	2.794099	2.795298
$\epsilon_i / JK^{-1}$	53.89	53.93	53.93	53.94
$\epsilon_f / JK^{-1}$	57.09	57.15	57.20	57.18
$\Delta m(\text{H}_2\text{O})/g$	-10.9	-10.3	-11.0	-10.4
$-\Delta U(\text{PBI})/J$	56872.47	57667.31	57850.42	57882.15
$\Delta U(\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2)/J$	89.51	89.51	83.54	89.53
$\Delta U(\text{ignição})/J$	1.06	1.06	1.09	1.07
$\Delta U_{\Sigma}/J$	44.81	45.94	45.64	45.90
$-m'' \Delta U_C^0(\text{parafina})/J$	23476.92	25679.58	24149.87	25124.08
$-m''' \Delta U_C^0(\text{algodão})/J$	50.00	43.90	46.14	47.62
$-\Delta U_C^0(\text{composto})/Jg^{-1}$	38432.67	38438.96	38434.36	38443.55

$$\Delta U_C^0 = -38437.4 \pm 2.5 Jg^{-1}$$

Na Tabela 4.6 encontram-se registados os valores das entalpias de combustão padrão e das respectivas entalpias de formação padrão, tendo-se utilizado os seguintes parâmetros termodinâmicos auxiliares  $\Delta H_f^0 \text{H}_2\text{O}(\ell) = -285.83 \pm 0.04 \text{ kJ mol}^{-1 92}$ ,  $\Delta H_f^0 \text{CO}_2(\text{g}) = -393.51 \pm 0.13 \text{ kJ mol}^{-1 92}$  e  $\Delta H_f^0 \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ em } 115\text{H}_2\text{O}(\ell) = -887.84 \pm 0.40 \text{ kJ mol}^{-1 92}$ .

Tabela 4.6 - Entalpias de combustão padrão e entalpias de formação padrão de dialquilditiocarbamatos de dialquilamônio

R	$\Delta H_c^0 / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H_f^0 / \text{kJ mol}^{-1}$
Et	$-7639.6 \pm 3.3$	$-250.1 \pm 3.6$
Pr	$-10252.3 \pm 8.4$	$-354.7 \pm 8.8$
Pr <sup>i</sup>	$-10260.4 \pm 4.0$	$-346.7 \pm 4.6$
Bu <sup>i</sup>	$-12891 \pm 31$	$-434 \pm 31$

O elevado valor da incerteza associado à entalpia de combustão padrão do diisobutilditiocarbamato de diisobutilamônio deve-se ao valor da incerteza proveniente da análise de dióxido de carbono para este composto.

Comparando estes valores de entalpias de formação padrão com os determinados por calorimetria de solução-reacção registados na Tabela 3.18 verificou-se que os valores obtidos pelos dois métodos são concordantes dentro dos limites dos erros experimentais.

Os valores usados neste trabalho em cálculos que envolvem as entalpias de formação padrão dos dialquilditiocarbamatos de dialquilamônio são os valores obtidos por calorimetria de solução-reacção (Capítulo 3), pelo que os valores de idênticos parâmetros obtidos por calorimetria de combustão com bomba rotativa, neste capítulo, são somente considerados como uma confirmação dos valores anteriormente determinados por calorimetria de solução-reacção.

C A P I T U L O 5

MICROCALORIMETRIA DE ALTAS TEMPERATURAS



## 5.1 - INTRODUÇÃO

Neste trabalho determinaram-se entalpias de sublimação de alguns dialquilditiocarbamatos metálicos e entalpias de "decomposição" de alguns dialquilditiocarbamatos de dialquilamônio utilizando um microcalorímetro Calvet de alta temperatura e de células gêmeas. O princípio de funcionamento deste calorímetro encontra-se amplamente descrito na literatura<sup>116-119</sup>, tendo-se usado neste trabalho a técnica de sublimação em vácuo desenvolvida por Skinner<sup>120, 121</sup>.

A determinação de pressões de vapor de dialquilditiocarbamatos de dialquilamônio foi feita com auxílio de uma célula de vidro, tipo célula de Knudsen, que se incorporou num microcalorímetro Calvet, como se descreve adiante.

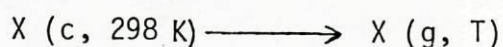
## 5.2 - DESCRIÇÃO DO CALORÍMETRO

O microcalorímetro, Seteram, do tipo de células gêmeas<sup>122</sup> utilizado neste trabalho, foi o aparelho existente no Departamento de Química da Universidade de Manchester (Inglaterra) já profusamente descrito na literatura<sup>123</sup> pelo que aqui se apresenta somente uma descrição breve.

O calorímetro é constituído, essencialmente, por duas células gêmeas colocadas num bloco metálico de elevada capacidade térmica, mantido a temperatura constante. Em volta das células estão distribuídos regularmente um elevado número de termopares, todos iguais e colocados a igual distância uns dos outros, constituindo, assim, duas pilhas termoelétricas, que são ligadas em oposição, cuja força electromotriz é directamente proporcional ao fluxo de calor vindo da célula, independentemente de flutuações de temperatura no exterior das células. O sinal produzido é amplificado (amplificador Seteram nanovoltmeterBN) e transmitido a um registador (Rikadenki DBE-2) com integrador de dois canais e impressor acoplado (Seteram ITC).

A técnica experimental utilizada na determinação de entalpias de sublimação, está pormenorizadamente descrita por Ferrão<sup>123</sup>. Resumidamente consiste em: estabelecido o equilíbrio térmico nas células calorimétricas, a uma temperatura previamente seleccionada, a amostra ( $\approx 3/5$  mg) contida num tubo capilar muito fino, à temperatura ambiente, é deixada cair na célula calorimétrica e, simultaneamente, um tubo capilar idêntico (aproximadamente a mesma massa)

vazio, é deixado cair na célula de referência, para compensar os efeitos térmicos resultantes da introdução dos tubos capilares nas células. Atingido o equilíbrio térmico entre as duas células, estas são ligadas a um sistema de vácuo e evacuadas simultaneamente. Na prática, geralmente, procede-se à evacuação antes de se ter atingido o equilíbrio térmico entre as células. Assim, o sinal registado durante todo o processo é proporcional à energia do processo global de aquecimento e sublimação ou decomposição, representado por:



Na determinação de pressões de vapor de dialquilditiocarbamatos de dialquilamônio, utilizou-se uma célula de vidro especialmente desenhada para este estudo e esquematizada na Figura 5.1. Na célula de vidro (A), com uma altura de cerca de 3 cm, é colocado o composto; a esta célula é selado o tubo de pirex fino (B) cujo orifício terminal (C) tem cerca de 0.5 mm de diâmetro. O sistema é evacuado e mantido a uma temperatura constante, previamente escolhida, até se atingir o equilíbrio entre o sólido e o respectivo vapor. O sistema foi previamente calibrado com naftaleno para orifícios com vários diâmetros e a diferentes temperaturas, tendo-se estabelecido a proporcionalidade entre a pressão de vapor a uma determinada temperatura e o sinal registado; a partir do sinal obtido para cada experiência, após o equilíbrio, calcula-se então, diretamente, o valor da pressão de vapor da substância em estudo, a essa temperatura.

### 5.3 - MÉTODO DE CÁLCULO E CALIBRAÇÃO

O microcalorímetro Calvet foi previamente calibrado, a várias temperaturas, usando-se como calibrantes para o trabalho de sublimação o ácido benzoico<sup>124</sup>, o iodo<sup>125</sup> e o naftaleno<sup>126</sup> e, para o trabalho de determinação de pressões de vapor, o naftaleno<sup>127</sup>.

Os processos de sublimação podem ser representados por:

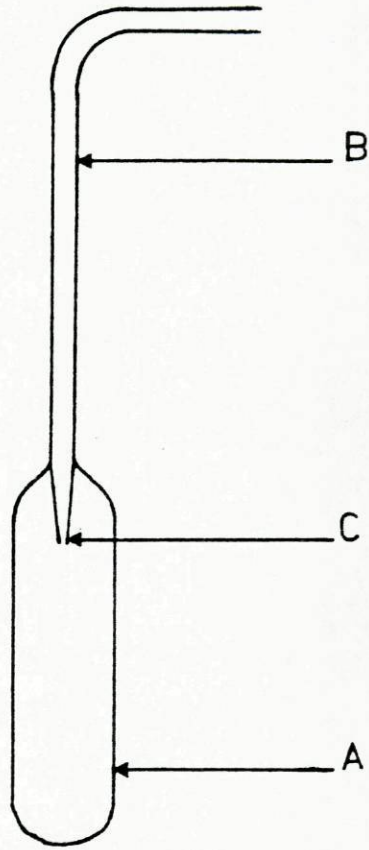
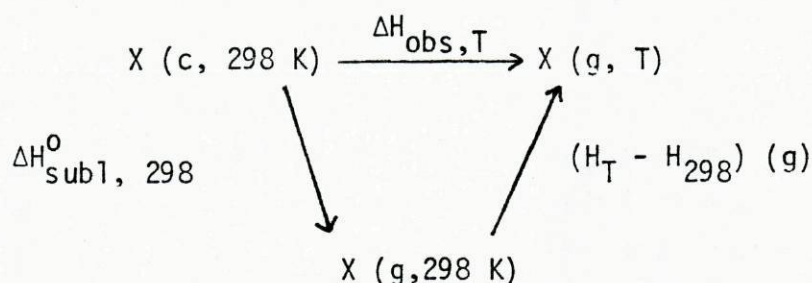


Figura 5.1 - Célula de vidro



Logo, as entalpias de sublimação padrão,  $\Delta H_{\text{subl},298}^{\circ}$ , podem ser calculadas pela equação

$$\Delta H_{\text{subl},298}^{\circ} = \Delta H_{\text{obs},T}^{\circ} - (H_T - H_{298}) (g)$$

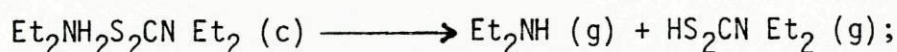
Como o valor de  $\Delta H_{\text{obs},T}^{\circ}$  é obtido experimentalmente, é portanto necessário conhecer os valores de  $(H_T - H_{298}) (g)$  para os compostos em estudo; no caso, frequente, de não se conhecerem na literatura valores tabelados para estas diferenças, as mesmas são estimadas a partir de valores de outros compostos, por aplicação de esquemas aditivos (ver Apêndice 2).

A partir dos valores das pressões de vapor, obtidos para alguns dialquilditiocarbamatos de dialquilamônio, a várias temperaturas, determinaram-se os valores das respectivas entalpias de sublimação, por aplicação da equação de Clausius-Clapeyron através da representação gráfica de  $\ln p = f(1/T)$ . O vapor do sólido é suposto estar completamente saturado, nas condições da experiência, visto o processo de efusão ser muito lento e, também, as pressões de vapor das substâncias estudadas serem suficientemente baixas, para o vapor poder ser considerado com comportamento quase ideal. Logo as entalpias de sublimação obtidas podem, com boa aproximação, ser consideradas entalpias de sublimação padrão.

#### 5.4 - DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE ENTALPIAS DE "DECOMPOSIÇÃO" DE ALGUNS DI-ALQUILDITIOCARBAMATOS DE DIALQUILAMÔNIO

Ao tentar-se determinar experimentalmente a entalpia de sublimação do dietilditiocarbamato de dietilamônio usando a técnica anteriormente descrita, obteve-se um valor aproximadamente duplo do obtido por Cavell,  $111.8 \pm 3.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ , através do chamado método da ampola de sublimação, em que a pressão de vapor é medida indirectamente por um método espectrofotométrico.

trico. Tendo-se obtido, no microcalorímetro, valores concordantes entre si, para duas temperaturas diferentes, parece poder concluir-se que o processo que realmente ocorre nestas condições experimentais é um processo de decomposição e não de sublimação; supôs-se, então, que possivelmente ocorre a dissociação em duas moléculas gasosas, representada pela equação



este processo de dissociação foi confirmado por espectrometria de massa.

Os valores das entalpias de decomposição de quatro dialquilditiocarbamatos de dialquilamônio (grupo alquil = Et, Pr, Pr<sup>i</sup> e Bu<sup>i</sup>) foram, neste trabalho, medidos a duas temperaturas diferentes, encontrando-se registados nas Tabelas 5.1 a 5.4.

Tabela 5.1 - Entalpia de decomposição de  $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{S}_2\text{CN Et}_2 \text{ (c)}$

m/mg	T/K	$\Delta H_{\text{obs},T}/\text{kJ mol}^{-1}$	$(H_T - H_{298})/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H_{\text{decomp},298}^0/\text{kJ mol}^{-1}$
5.044	387	236.8	37.4	208.8
4.316	387	236.0	37.4	208.1
3.595	387	241.1	37.4	213.2
3.518	387	241.6	37.4	213.7
3.042	387	237.6	37.4	209.7
3.934	378	235.6	25.1	210.5
3.945	378	231.9	25.1	206.8
3.539	378	233.0	25.1	207.9
3.547	378	235.6	25.1	210.5

$$\Delta H_{\text{decomp},298}^0 = 209.9 \pm 2.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tabela 5.2 - Entalpia de decomposição de  $\text{Pr}_2\text{NH}_2\text{S}_2\text{CN Pr}_2$  (c)

m/mg	T/K	$\Delta H_{\text{obs},T}/\text{kJ mol}^{-1}$	$(H_T - H_{298})/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H_{\text{decomp},298}^{\circ}/\text{kJ mol}^{-1}$
2.177	376	262.2	32.8	229.4
2.593	376	260.8	32.8	228.0
2.288	376	255.6	32.8	222.8
2.357	376	250.3	32.8	217.5
4.621	387	254.4	37.4	217.0
4.348	387	258.6	37.4	221.2
5.194	387	252.8	37.4	215.4
2.269	387	261.4	37.4	224.0

$$\Delta H_{\text{decomp},298}^{\circ} = 221.9 \pm 3.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tabela 5.3 - Entalpia de decomposição de  $\text{Pr}_2^i \text{NH}_2\text{S}_2\text{CN Pr}_2^i$  (c)

m/mg	T/K	$\Delta H_{\text{obs},T}/\text{kJ mol}^{-1}$	$(H_T - H_{298})/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H_{\text{decomp},298}^{\circ}/\text{kJ mol}^{-1}$
3.534	387	219.8	37.4	182.4
3.107	387	231.1	37.4	193.7
4.746	387	213.7	37.4	176.3
4.280	387	224.6	37.4	187.2
4.257	387	231.5	37.4	194.1
3.435	378	220.3	32.8	187.5
3.636	378	223.4	32.8	190.6
4.395	378	217.1	32.8	184.3
2.936	378	217.6	32.8	184.8
3.973	378	219.1	32.8	186.3

$$\Delta H_{\text{decomp},298}^{\circ} = 186.7 \pm 3.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tabela 5.4 - Entalpia de decomposição de  $\text{Bu}_2^i \text{NH}_2\text{S}_2\text{CN Bu}_2^i$  (c)

m/mg	T/K	$\Delta H_{\text{obs},T}/\text{kJ mol}^{-1}$	$(H_T - H_{298})/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H_{\text{decomp},298}^0/\text{kJ mol}^{-1}$
4.102	376	259.2	40.0	219.2
4.392	376	260.3	40.0	220.3
4.437	376	256.3	40.0	216.3
4.569	387	260.8	46.5	214.3
4.285	387	261.2	46.5	214.7
4.650	387	265.3	46.5	218.8
4.644	387	261.9	46.5	215.4

$$\Delta H_{\text{decomp},298}^0 = 217.0 \pm 1.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Note-se que para cada composto, são concordantes entre si, não são os valores obtidos a cada temperatura (várias experiências diferentes) como também o são os valores calculados a 298 K, provenientes de medições a duas temperaturas diferentes. A Tabela 5.5 resume os valores calculados para entalpias de decomposição a 298 K, dos diferentes dialquilditiocarbamatos de dialquilamônio.

Tabela 5.5 - Entalpias de decomposição de dialquilditiocarbamatos de dialquilamônio a 298 K

R	$\Delta H_{\text{decomp},298}^0/\text{kJ mol}^{-1}$
Et	$209.9 \pm 2.0$
Pr	$221.9 \pm 3.6$
$\text{Pr}^i$	$186.7 \pm 3.2$
$\text{Bu}^i$	$217.0 \pm 1.8$

### 5.5 - DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE PRESSÕES DE VAPOR DE ALGUNS DIALQUILDITIO-CARBAMATOS DE DIALQUILAMÔNIO E CÁLCULO DAS RESPECTIVAS ENTALPIAS DE SUBLIMAÇÃO

Os valores das entalpias de sublimação têm sido determinados, fundamentalmente, por dois tipos de métodos experimentais: métodos indirectos, através dos quais se mede a pressão de vapor do sólido a várias temperaturas, e métodos directos, em que se mede, calorimetricamente, a energia absorvida por uma quantidade conhecida de composto durante o processo de sublimação.

Para estes compostos, como se viu em 5.4, tentou-se, inicialmente, um método de sublimação directa, mas os valores obtidos referem-se a processos de decomposição, pelo que, por um método indirecto, usando uma célula tipo Knudsen (de vidro) adaptada a um microcalorímetro Calvet, mediram-se pressões de vapor de alguns dialquilditiocarbamatos de dialquilamônio, a várias temperaturas, entre 300 e 330 K.

As entalpias de sublimação podem ser calculadas a partir da equação de Clapeyron

$$\Delta H_{\text{subl}, T_1} = T_1 \left( \frac{dP}{dT} \right) (V_g - V_c) \quad (5.1)$$

A aplicação da equação (5.1) implica o conhecimento da variação da pressão de vapor com a temperatura e dos volumes molares das fases coexistentes no equilíbrio, à temperatura  $T_1$  e à pressão de vapor no equilíbrio.

Na prática, a aproximação habitualmente utilizada é a que resulta de considerar  $V_c$  desprezável relativamente a  $V_g$ . Para o cálculo rigoroso de  $V_g$  seria necessário conhecer a equação de estado do vapor na região da sua saturação. Quando esta situação não se verifica,  $V_g$  poderá ser estimado por métodos descritos na literatura ou, mais vulgarmente, através da lei dos gases ideais. As aproximações anteriormente citadas dão a seguinte forma à equação (5.1)

$$\Delta H_{\text{subl}, T_1} = RT_1^2 \left( \frac{d \ln p}{dT} \right) = -R \frac{d \ln p}{d(T^{-1})} \quad (5.2)$$

Para intervalos de temperatura relativamente pequenos  $\Delta H_{\text{subl}}$  pode, com boa aproximação, ser considerado independente da temperatura e a integração da equação (5.2) conduz a



$$\ln p = - \frac{\Delta H_{\text{subl}}}{RT} + C \quad (5.3)$$

Na prática, esta equação constitui uma aproximação razoável e o valor de  $\Delta H_{\text{subl}}$  pode ser facilmente calculado a partir do declive da recta da representação gráfica de  $\ln p$  em função de  $T^{-1}$ .

Para os dialquilditiocarbamatos de dialquilamônio, com o grupo alquil = Et, Pr, Pr<sup>i</sup> e Bu<sup>i</sup> determinaram-se aproximada e experimentalmente, valores das pressões de vapor a várias temperaturas, que se encontram registados nas Tabelas 5.6 a 5.9.

Tabela 5.6 - Valores de pressão de vapor de Et<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>S<sub>2</sub>CN Et<sub>2</sub> (c) a diferentes temperaturas

T/K	p/mmHg	(10 <sup>3</sup> /T)/K <sup>-1</sup>	ln p
300.3	0.026	3.3300	-3.6400
311.0	0.115	3.2154	-2.1603
320.5	0.393	3.1201	-0.9341

Tabela 5.7 - Valores de pressão de vapor de Pr<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>S<sub>2</sub>CN Pr<sub>2</sub> (c) a diferentes temperaturas

T/K	p/mmHg	(10 <sup>3</sup> /T)/K <sup>-1</sup>	ln p
309.5	0.067	3.2310	-2.7000
317.5	0.189	3.1496	-1.6657
325.5	0.569	3.0722	-0.5634
330.6	1.173	3.0248	0.1596

Tabela 5.8 - Valores de pressão de vapor de  $\text{Pr}_2^i\text{NH}_2\text{S}_2\text{CN}$   $\text{Pr}_2^i$  a diferentes temperaturas

T/K	p/mmHg	$(10^3/T)/\text{K}^{-1}$	$\ln p$
301.2	0.028	3.3200	-3.5792
307.6	0.057	3.2509	-2.8582
311.2	0.074	3.2134	-2.6058
317.2	0.188	3.1526	-1.6724
319.4	0.420	3.1309	-0.8673
326.7	0.565	3.0609	-0.5713
330.2	1.000	3.0285	0.0000

Tabela 5.9 - Valores de pressão de vapor de  $\text{Bu}_2^i\text{NH}_2\text{S}_2\text{CN}$   $\text{Bu}_2^i$  a diferentes temperaturas

T/K	p/mmHg	$(10^3/T)/\text{K}^{-1}$	$\ln p$
311.0	0.018	3.2154	-4.0400
319.4	0.058	3.1309	-2.8439
323.0	0.092	3.0960	-2.3908
326.8	0.161	3.0600	-1.8238
331.2	0.255	3.0193	-1.3657

As representações gráficas de  $\ln p = f(T^{-1})$ , Figuras 5.2 a 5.5, permitem o cálculo (a partir dos declives das rectas) dos valores de  $\Delta H_{\text{subl},298}^{\circ}$ , os quais se encontram registados na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 - Entalpias de sublimação de dialquilditiocarbamatos de dialquilamônio (valores em  $\text{kJ mol}^{-1}$ )

R	$\Delta H_{\text{subl},298}^{\circ}$	$\Delta H_{\text{decomp},298}^{\circ}/2$
Et	$118.1 \pm 3.0$	$104.9 \pm 2.8$
Pr	$112.5 \pm 3.5$	$110.9 \pm 3.6$
Pr <sup>i</sup>	$103.1 \pm 7.7$	$93.4 \pm 1.8$
Bu <sup>i</sup>	$114.6 \pm 4.0$	$108.6 \pm 1.8$

Esta Tabela contém, também, os valores de  $\Delta H_{\text{decomp},298}^{\circ}/2$ , anteriormente determinados (ver Tabela 5.5); a comparação destes dois parâmetros permite concluir que, dentro dos erros experimentais, são praticamente sobreponíveis ou que, pelo menos, mostram nitidamente uma mesma tendência na ordem relativa de volatilidade dos diferentes dialquilditiocarbamatos de dialquilamônio; o facto de os valores de  $\Delta H_{\text{decomp},298}^{\circ}$  serem duplos dos valores de  $\Delta H_{\text{subl},298}^{\circ}$  sugerem que os processos de dissociação se referem à dissociação em duas moléculas na fase gasosa.

A Fig. 5.2, além dos valores experimentais obtidos neste trabalho contém, também, os valores de Cavell<sup>56</sup> para as pressões de vapor do dietilditiocarbamato de dietilamônio, verifica-se uma boa concordância nos dois conjuntos de valores, que conduzem precisamente ao mesmo valor numérico para

$$\Delta H_{\text{subl}}^{\circ} (\text{Et}_2\text{NH}_2\text{S}_2\text{CN Et}_2, \text{c}).$$

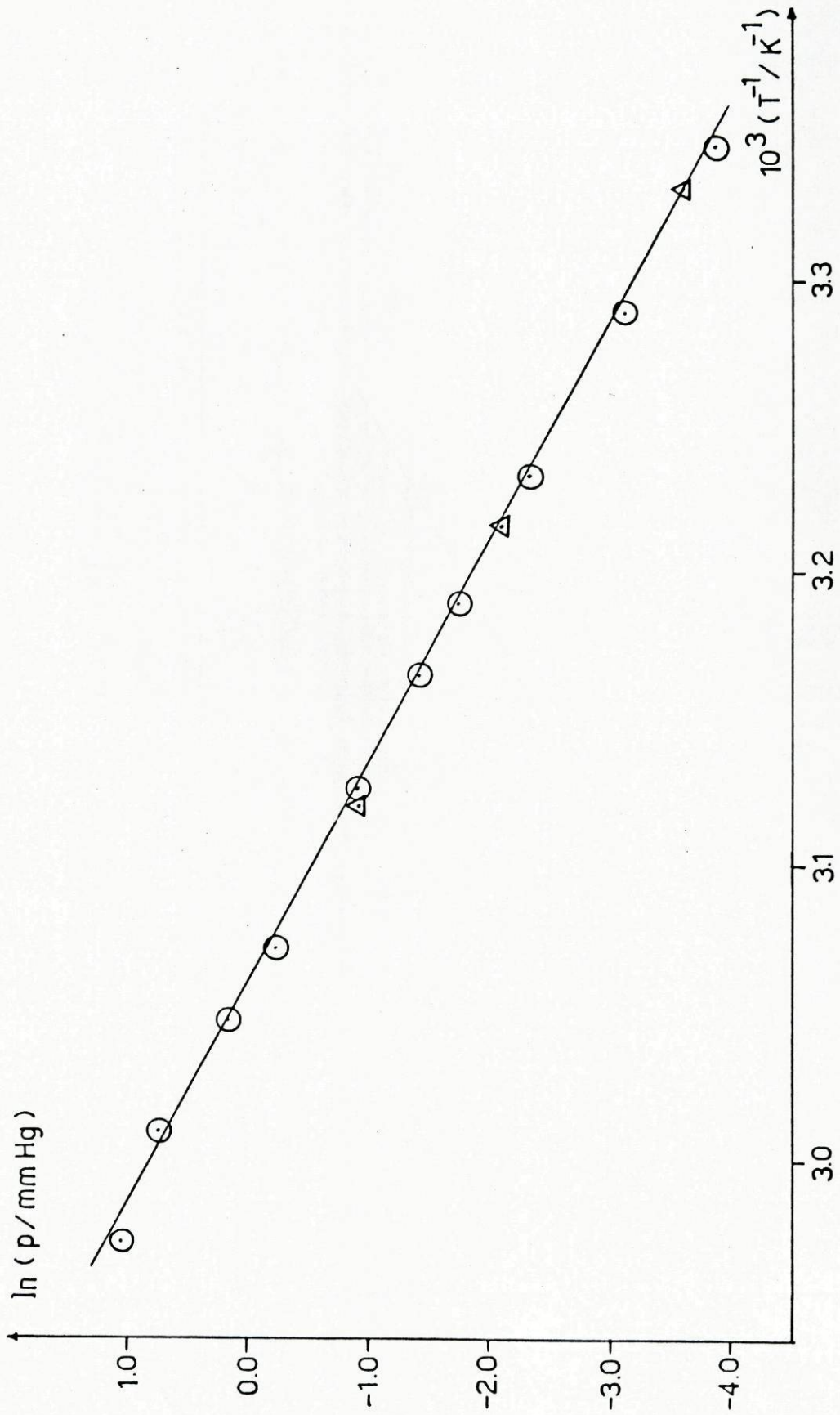


Figura 5.2 - Representação gráfica de  $\ln p = f(T^{-1})$  para o  $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{S}_2\text{CN Et}_2$  (c)

(○ - valores deste trabalho; △ - valores de ref.)

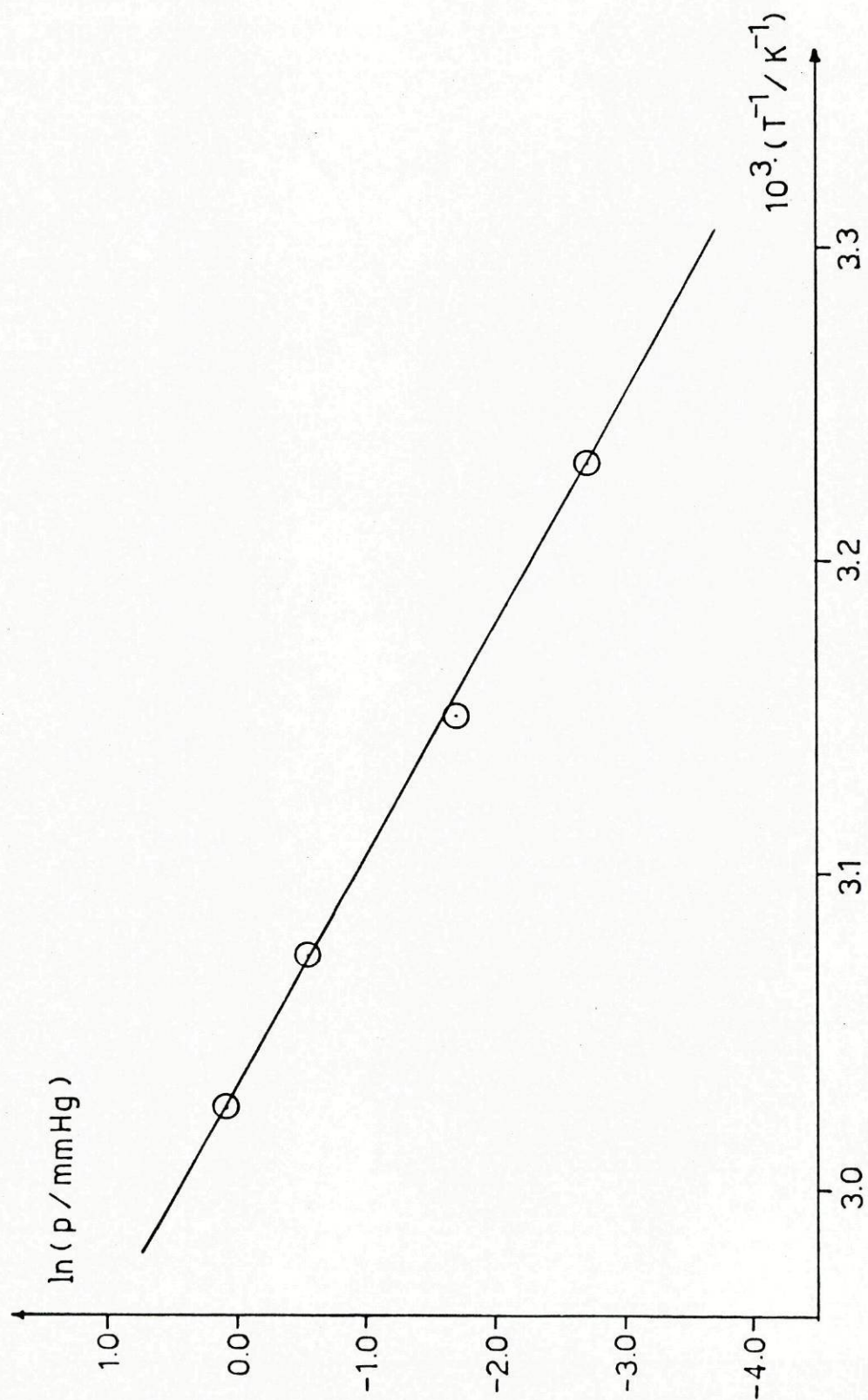


Figura 5.3 - Representação gráfica de  $\ln p = f(T^{-1})$  para  $\text{Pr}_2\text{NH}_2\text{S}_2\text{CN Pr}_2$  (c)

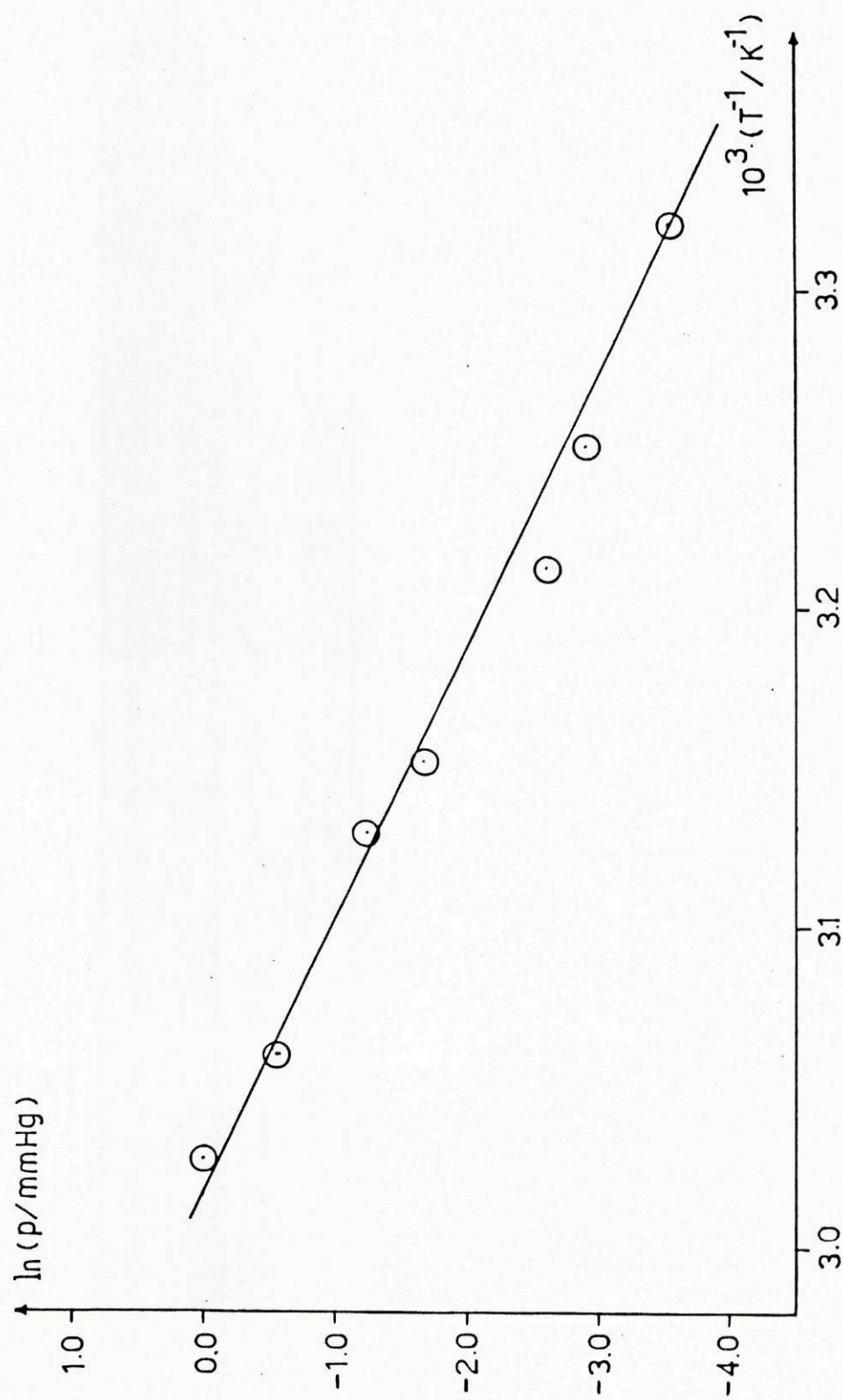


Figura 5.4 - Representação gráfica de  $\ln p = f(T^{-1})$  para  $\text{Pr}_2\text{NH}_2\text{S}_2\text{CN Pr}_2^i$  (c)

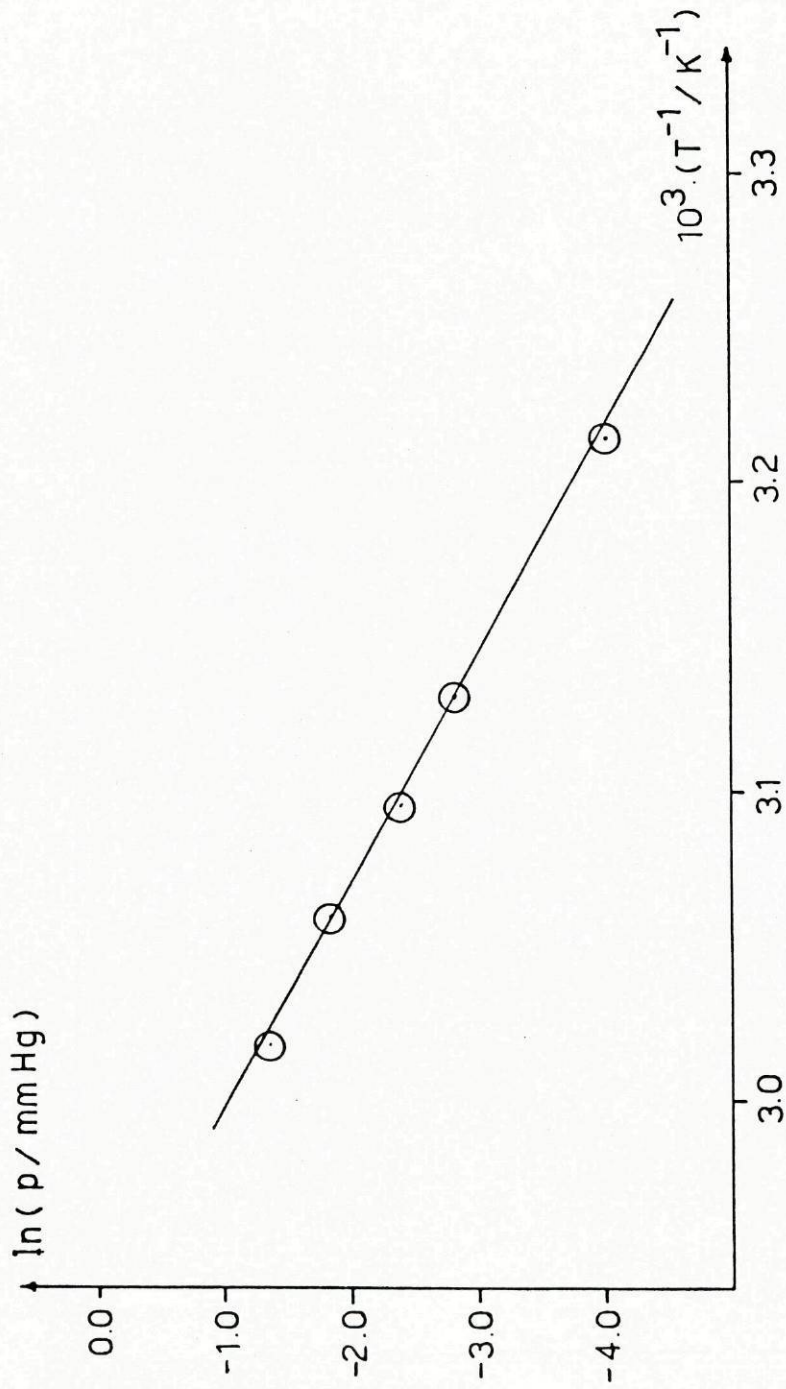


Figura 5.5 - Representação gráfica de  $\ln p = f(T^{-1})$  para  $\text{Bu}_2\text{NH}_2\text{S}_2\text{CN Bu}_2^j$  (c)

## 5.6 - DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE ENTALPIAS DE SUBLIMAÇÃO PADRÃO DE ALGUNS DIALQUILDITIOCARBAMATOS METÁLICOS

Vários métodos têm sido utilizados para a determinação das entalpias de sublimação de complexos metálicos de ditiocarbamatos (como se referirá em 5.7), os quais têm conduzido a resultados bastante diferentes para um mesmo composto, provavelmente devido a erros sistemáticos inerentes a alguns dos métodos experimentais usados.

Neste trabalho utilizou-se a técnica de sublimação em vácuo de Skinner<sup>128</sup>, a qual, não tendo a precisão e exactidão inerentes a outros métodos calorimétricos, é uma técnica de fácil e rápida execução, necessitando de uma quantidade de composto muito pequena.

Determinaram-se experimentalmente as entalpias de sublimação de alguns dialquilditiocarbamatos de cobre (II) e níquel (II), tendo sido necessárias, em alguns casos, tentativas iniciais de ajuste de temperatura, para seleccionar aquela para a qual, nas condições de vácuo existentes, o processo de sublimação era mais rápido e completo. Os valores obtidos encontram-se registados nas Tabelas 5.11 a 5.20, correspondendo a experiências em que se verificou a sublimação total da amostra utilizada, sem quaisquer vestígios de decomposição.

Tabela 5.11 - Entalpia de sublimação padrão de  $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{CN Et}_2)_2]$  (c)

m/mg	T/K	$\Delta H_{\text{obs},T}/\text{kJ mol}^{-1}$	$(H_T - H_{298})/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H_{\text{subl},298}^0/\text{kJ mol}^{-1}$
4.192	472	232.9	72.0	160.9
3.833	472	236.6	72.0	164.6
3.444	472	234.3	72.0	162.3

$$\Delta H_{\text{subl},298}^0 = 162.6 \pm 1.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$



Tabela 5.12 - Entalpia de sublimação padrão de  $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{CN Pr}_2)_2]$  (c)

m/mg	T/K	$\Delta H_{\text{obs},T}/\text{kJ mol}^{-1}$	$(H_T - H_{298})/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H_{\text{subl},298}^0/\text{kJ mol}^{-1}$
4.444	531	282.5	128.9	153.6
5.648	531	281.2	128.9	152.3
4.852	531	278.8	128.9	149.9
4.510	531	285.3	128.9	156.4
4.424	531	282.5	128.9	153.6

$$\Delta H_{\text{subl},298}^0 = 153.2 \pm 1.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tabela 5.13 - Entalpia de sublimação padrão de  $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{CN Pr}_2^i)_2]$  (c)

m/mg	T/K	$\Delta H_{\text{obs},T}/\text{kJ mol}^{-1}$	$(H_T - H_{298})/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H_{\text{subl},298}^0/\text{kJ mol}^{-1}$
3.342	531	285.9	129.5	156.4
3.486	531	290.2	129.5	160.7
3.488	555	300.0	145.4	154.6
2.707	555	301.4	145.4	156.0
3.268	555	308.7	145.4	163.3

$$\Delta H_{\text{subl},298}^0 = 158.2 \pm 1.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tabela 5.14 - Entalpia de sublimação padrão de  $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{CN Bu}_2)_2]$  (c)

m/mg	T/K	$\Delta H_{\text{obs},T}/\text{kJ mol}^{-1}$	$(H_T - H_{298})/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H_{\text{subl},298}^0/\text{kJ mol}^{-1}$
4.011	481	253.2	117.9	135.3
4.319	481	256.6	117.9	138.7
4.971	481	257.0	117.9	139.1
4.701	481	252.2	117.9	134.3

$$\Delta H_{\text{subl},298}^0 = 137.0 \pm 1.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$
Tabela 5.15 - Entalpia de sublimação padrão de  $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{CN Bu}_2^i)_2]$  (c)

m/mg	T/K	$\Delta H_{\text{obs},T}/\text{kJ mol}^{-1}$	$(H_T - H_{298})/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H_{\text{subl},298}^0/\text{kJ mol}^{-1}$
5.068	481	256.2	118.1	138.1
4.542	481	261.2	118.1	143.1
4.500	481	253.6	118.1	135.5
4.159	481	257.2	118.1	139.1
4.810	481	257.8	118.1	139.7

$$\Delta H_{\text{subl},298}^0 = 139.10 \pm 1.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tabela 5.16 - Entalpia de sublimação padrão de  $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CN Et}_2)_2]$  (c)

m/mg	T/K	$\Delta H_{\text{obs},T}/\text{kJ mol}^{-1}$	$(H_T - H_{298})/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H_{\text{subl},298}^{\circ}/\text{kJ mol}^{-1}$
4.846	508	243.9	88.8	155.1
4.885	508	248.3	88.8	159.5
5.117	508	255.2	88.8	166.4
5.487	508	244.1	88.8	155.3
2.349	508	238.8	88.8	150.0

$$\Delta H_{\text{subl},298}^{\circ} = 157.3 \pm 2.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tabela 5.17 - Entalpia de sublimação padrão de  $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CN Pr}_2)_2]$  (c)

m/mg	T/K	$\Delta H_{\text{obs},T}/\text{kJ mol}^{-1}$	$(H_T - H_{298})/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H_{\text{subl},298}^{\circ}/\text{kJ mol}^{-1}$
4.237	531	277.0	128.9	148.1
3.863	531	276.6	128.9	147.7
3.212	531	275.1	128.9	146.2
4.673	531	275.7	128.9	146.8

$$\Delta H_{\text{subl},298}^{\circ} = 147.2 \pm 1.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tabela 5.18 - Entalpia de sublimação padrão de  $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CN Pr}_2^i)_2]$  (c)

m/mg	T/K	$\Delta H_{\text{obs},T}/\text{kJ mol}^{-1}$	$(H_T - H_{298})/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H_{\text{subl},298}^0/\text{kJ mol}^{-1}$
0.3275	550	290.4	141.5	148.9
0.2889	550	289.9	141.5	148.4
0.4123	550	290.2	141.5	148.7
0.4276	550	289.6	141.5	148.1
0.3971	550	288.4	141.5	146.9

$$\Delta H_{\text{subl},298}^0 = 148.0 \pm 1.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tabela 5.19 - Entalpia de sublimação padrão de  $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CN Bu}_2)_2]$  (c)

m/mg	T/K	$\Delta H_{\text{obs},T}/\text{kJ mol}^{-1}$	$(H_T - H_{298})/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H_{\text{subl},298}^0/\text{kJ mol}^{-1}$
0.4527	500	265.0	131.5	133.5
0.3817	500	261.7	131.5	130.2
0.2252	500	266.0	131.5	134.5
0.3543	500	263.7	131.5	132.2

$$\Delta H_{\text{subl},298}^0 = 132.6 \pm 1.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tabela 5.20 - Entalpia de sublimação padrão de  $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CN Bu}_2)_2]$  (c)

m/mg	T/K	$\Delta H_{\text{obs},T}/\text{kJ mol}^{-1}$	$(H_T - H_{298})/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H_{\text{subl},298}^0/\text{kJ mol}^{-1}$
0.3872	510	272.9	139.6	133.3
0.4151	510	273.8	139.6	134.2
0.3667	510	274.6	139.6	135.0
0.4472	510	271.8	139.6	132.2

$$\Delta H_{\text{subl},298}^0 = 133.6 \pm 1.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

### 5.7 - COMPARAÇÃO DOS VALORES OBTIDOS NESTE TRABALHO COM VALORES EXISTENTES NA LITERATURA

Os valores da literatura para entalpias de sublimação de dialquilditiocarbamatos metálicos referem-se, principalmente, aos derivados etil. Contudo, a partir dos dados existentes, actualmente, para estes complexos é difícil reconhecer tendências bem definidas.

D'Ascenzo e Wendlandt<sup>47,48</sup> determinaram a pressão de vapor em função da temperatura para os dietilditiocarbamatos de Fe(III), Ni(II), Cu(II) e Zn(II) usando o método do isotenescópio. Pelo método de transpiração, Tavlaridis e Neeb<sup>55</sup> estudaram a variação da pressão de vapor com a temperatura para os dietilditiocarbamatos de Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Pb(II) e Co(III) e para vários dialquilditiocarbamatos de Ni(II) e Cu(II). Cavell e colaboradores<sup>44</sup> mediram a entalpia de sublimação dos dietilditiocarbamatos de Ni(II), Cu(II) e Co(III), por análise calorimétrica diferencial. Os mesmos autores<sup>56</sup> determinaram as entalpias de sublimação dos dietilditiocarbamatos de níquel (II) e cobre (II) a partir de dados de pressões de vapor em função da temperatura ob-

tidos pela técnica de sublimação em ampola. As Tabelas 5.21 e 5.22 resumem, respectivamente para os complexos de Cu(II) e de Ni(II) os valores anteriormente publicados na literatura conjuntamente com os valores determinados neste trabalho (ver 5.6, este trabalho).

Tabela 5.21 - Entalpias de sublimação padrão de dialquilditiocarbamatos de cobre (II) (valores em  $\text{kJ mol}^{-1}$ )

Ref. R	55	48	44	56	Esta Tese
Me	147.4	-	-	-	-
Et	149.1	87.0	103.8	116.2	162.6
Pr	118.4	-	-	-	153.2
Pr <sup>i</sup>	129.5	-	-	-	158.2
Bu	121.7	-	-	-	137.0
Bu <sup>i</sup>	-	-	-	-	139.1
Bu <sup>t</sup>	101.7	-	-	-	-

Tabela 5.22 - Entalpias de sublimação padrão de dialquilditiocarbamatos de níquel (II) (valores em  $\text{kJ mol}^{-1}$ )

Ref. R	55	48	44	56	Esta Tese
Me	139.8	-	-	-	-
Et	152.0	61.1	91.9	102.6	157.3
Pr	126.0	-	-	-	147.2
Pr <sup>i</sup>	143.4	-	-	-	148.0
Bu	136.5	-	-	-	132.6
Bu <sup>i</sup>	-	-	-	-	133.6
Bu <sup>t</sup>	152.1	-	-	-	-

Os valores existentes para a entalpia de sublimação padrão do dietilditiocarbamato de cobalto (III), anteriormente referidos, são respectivamente  $177.5^{55}$ ,  $95.0^{44}$   $\text{kJ mol}^{-1}$ . Para o dietilditiocarbamato de ferro (III), apenas se conhece o valor de  $\Delta H_{\text{subl}}^{\circ} = 65.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ <sup>47</sup>.

Estudos de Kosareva e Larinov<sup>50</sup>, de volatilidade em vácuo de dietilditiocarbamatos de vários metais, mostram a seguinte sequência  $\text{Zn(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Ni(II)} \approx \text{Cd(II)} \approx \text{Pb(II)} > \text{Co(III)} > \text{Cr(III)} > \text{Fe(III)}$ , ou seja, os dietilditiocarbamatos de metais de número de oxidação II são mais voláteis que os de metais de número de oxidação III. Com respeito à variação de "ligando", este mesmo estudo conclui que a volatilidade aumenta à medida que os grupos alquila ligados ao ditiocarbamato se tornam maiores. Esta última conclusão parece estar de acordo com os valores obtidos neste trabalho para as entalpias de sublimação. Sabe-se que valores de entalpias de sublimação de complexos metálicos, determinados por diferentes técnicas, podem diferir bastante. Note-se que, para os complexos de Cu(II) e Ni(II) a sequência de volatilidades apresentada por Kosareva e Larinov<sup>50</sup> é consistente com os valores de entalpias de sublimação de Tavlaridis e Neeb<sup>55</sup>, mas os valores de Cavell e colaboradores<sup>44,56</sup> contradizem essa sequência. Os valores obtidos neste trabalho não parecem, também, seguir essa ordem de volatilidade, sendo, contudo, talvez difícil poder apresentar conclusões definitivas, uma vez que os valores experimentais obtidos neste trabalho se referem somente a dois metais com o mesmo número de oxidação.

C A P I T U L O 6

CÁLCULO DE ENERGIAS MÉDIAS DE  
DISSOCIAÇÃO METAL-ENXOFRE E CONCLUSÕES



## 6.1 - CÁLCULO DE ENERGIAS MÉDIAS DE DISSOCIAÇÃO METAL-ENXOFRE

A entalpia de formação padrão de um composto nos estados sólido ou líquido, depende das forças intramoleculares e intermoleculares.

A medição directa das forças intramoleculares não é possível, mas a interpretação destas forças pode ser feita a partir dos valores das entalpias de formação, desde que seja removida a influência das forças intermoleculares, isto é, a partir do valor do referido parâmetro no estado gasoso, suposto ideal.

Para o caso de compostos sólidos, a derivação de  $\Delta H_f^0(g)$  requer o conhecimento da entalpia de sublimação padrão desses compostos.

Para os dialquilditiocarbamatos de cobre(II) e níquel(II) estudados, com base nos valores das entalpias de formação padrão no estado cristalino (Tabelas 3.41 e 3.63, respectivamente) e dos valores das entalpias de sublimação padrão determinados experimentalmente (ver 5.6 deste trabalho) calcularam-se os valores das respectivas entalpias de formação padrão no estado gasoso, registados na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 - Entalpias de formação padrão de alguns dialquilditiocarbamatos de cobre (II) e níquel (II) em fase gasosa

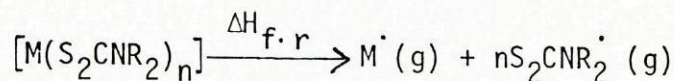
R	$\Delta H_f^0$ $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2](g)$ / $\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H_f^0$ $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2](g)$ / $\text{kJ mol}^{-1}$
Et	$-8.1 \pm 3.7$	$-77.0 \pm 4.5$
Pr	$-142.1 \pm 5.4$	$-190.6 \pm 5.7$
Pr <sup>i</sup>	$-127.5 \pm 5.3$	$-142.4 \pm 5.1$
Bu	$-274.3 \pm 6.3$	$-332.1 \pm 6.5$
Bu <sup>i</sup>	$-248.4 \pm 6.3$	$-311.7 \pm 6.4$

Para os dialquilditiocarbamatos de ferro(III), cobalto(III) e crômio(III), os valores das respectivas entalpias de sublimação padrão foram estimados. De acordo com os estudos de Kosareva e Larinov<sup>50</sup>, estes compostos são menos voláteis que os de cobre(II) e níquel(II); supondo, também, que a variação de volatilidade com os diferentes grupos alquilo é análoga à verificada para os complexos de cobre(II) e níquel(II), e admitindo que as volatilidades dos ditiocarbamatos de um mesmo ligando e metais de número de oxidação III e geometria semelhante, é a mesma (pois, estando os átomos metálicos rodeados por três ligandos bidentados, as variações de ordem de volatilidade devidas à variação de metal deverão ser pequenas), estimaram-se os valores registados na Tabela 6.2. Aos valores estimados associou-se uma incerteza considerável ( $\pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) a qual tem por fim compensar os efeitos das hipóteses anteriormente formuladas nas estimativas efectuadas.

Tabela 6.2 - Valores estimados para as entalpias de sublimação padrão de complexos do tipo  $[M(S_2CNR_2)_3]$  com M=Fe(III), Co(III) e Cr(III)

R	$\Delta H_{\text{sub}}^0 [M(S_2CNR_2)_3] / \text{kJ mol}^{-1}$
Et	170 $\pm$ 10
Pr	160 $\pm$ 10
Pr <sup>i</sup>	160 $\pm$ 10
Bu	145 $\pm$ 10
Bu <sup>i</sup>	145 $\pm$ 10

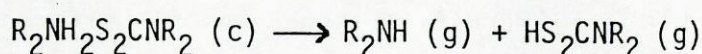
A energia média de dissociação metal-enxofre pode ser relacionada com o valor da variação de entalpia da reacção de dissociação homolítica



através da equação

$$\bar{D} \text{ (M-S)} = \frac{\Delta H_{f. r.}}{2n}$$

Estes cálculos exigem o conhecimento dos valores das entalpias de formação dos radicais  $S_2CNR_2$  (g). Com base nos valores da variação de entalpia das reacções de decomposição anteriormente estudadas (ver Tabela 5.5), descritas por:



e dos valores de  $\Delta H_f^0$   $R_2NH$  (g) (Apêndice 1), calcularam-se os valores das entalpias de formação padrão dos respectivos ácidos dialquilditiocarbâmicos em fase gasosa, que se encontram registados na Tabela 6.3; estes valores não podem ser experimentalmente medidos para compostos contendo o grupo  $\begin{matrix} HS \\ \diagdown \\ S=C- \end{matrix}$  dado que estes compostos são instáveis, em fase condensada.

Tabela 6.3 - Entalpias de formação padrão de alguns ácidos dialquilditiocarbâmicos e dos respectivos radicais

R	$\Delta H_f^0$ $HS_2CNR_2$ (g) / $\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H_f^0$ $S_2CNR_2$ (g) / $\text{kJ mol}^{-1}$
Et	$33.1 \pm 3.6$	$200.0 \pm 4.6$
Pr	$-13.3 \pm 4.6$	$153.6 \pm 5.6$
Pr <sup>i</sup>	$-15.6 \pm 3.7$	$151.3 \pm 4.7$
Bu	$-57.5 \pm 6.0^*$	$109.4 \pm 5.0$
Bu <sup>i</sup>	$-59.6 \pm 4.7$	$107.1 \pm 5.7$

\* Valor estimado.

O cálculo das entalpias de formação padrão dos radicais  $S_2CNR_2^\cdot$  (g) exige, além do conhecimento da entalpia de formação padrão do ácido respectivo,  $\Delta H_f^0 HS_2CNR_2$  (g), o conhecimento da energia de dissociação S-H. Benson<sup>129</sup>, num trabalho de revisão sobre termoquímica e cinética de moléculas e radicais contendo átomos de enxofre, e com base na constância de valores para a energia de dissociação da ligação S-H em compostos de enxofre divalente; em compostos como  $H_2S$ ,  $CH_3SH$ ,  $C_2H_5SH$  e  $RSH$  é sensivelmente constante, propõe um valor de  $385 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Na falta de um valor publicado para os compostos em estudo neste trabalho, adoptou-se o valor proposto por Benson, consciente de que um valor eventualmente diferente implicará valores diferentes nos subsequentes cálculos de  $\bar{D}$  (M-S), muito embora a variação relativa para os diferentes complexos seja do mesmo tipo, o que portanto não invalidará a interpretação desses resultados em termos estruturais. Com os parâmetros anteriormente indicados e o valor de  $\Delta H_f^0 H$  (g) =  $218.00 \pm 0.01 \text{ kJ mol}^{-1}$ <sup>130</sup>, calcularam-se os valores de  $\Delta H_f^0 S_2CNR_2^\cdot$  (g), que se encontram registados na Tabela 6.3.

Assim, os valores da energia média de dissociação metal-enxofre  $\bar{D}$  (M-S) para os complexos de cobre (II) e níquel (II) estudados foram calculados, encontrando-se registados na Tabela 6.5. Tendo-se utilizado os parâmetros termodinâmicos auxiliares necessários registados na Tabela 6.4.

Tabela 6.4 - Entalpias de formação padrão de alguns átomos metálicos gasosos

Átomo	$\Delta H_f^0$ (g) / $\text{kJ mol}^{-1}$ <sup>92</sup>
Cr	$396.6 \pm 4.2$
Fe	$416.3 \pm 4.2$
Co	$424.7 \pm 4.2$
Ni	$429.7 \pm 4.2$
Cu	$338.3 \pm 1.2$

Tabela 6.5 - Valores de  $\bar{D}$  (M-S) para dialquilditiocarbamatos de cobre (II) e níquel (II)

R	$\bar{D}$ (Cu-S) / kJ mol <sup>-1</sup>	$\bar{D}$ (Ni-S) / kJ mol <sup>-1</sup>
Et	180 ± 3	227 ± 2
Pr	197 ± 3	232 ± 3
Pr <sup>i</sup>	192 ± 3	219 ± 3
Bu	208 ± 3	245 ± 3
Bu <sup>i</sup>	200 ± 3	239 ± 2

Para os restantes metais, Fe(III), Cr(III) e Co(III), os valores de  $\bar{D}$  (M-S) foram calculados pelo mesmo processo, utilizando nos cálculos os valores estimados das entalpias de sublimação padrão dos respectivos complexos cristalinos (ver Tabela 6.2); os valores de  $\bar{D}$  (M-S) calculados encontram-se registados na Tabela 6.6.

Tabela 6.6 - Valores de  $\bar{D}$  (M-S) para dialquilditiocarbamatos de Fe(III), Co(III) e Cr(III) (em kJ mol<sup>-1</sup>)

R	$\bar{D}$ (Fe-S)	$\bar{D}$ (Co-S)	$\bar{D}$ (Cr-S)
Et	188 ± 6	206 ± 6	220 ± 6
Pr	187 ± 6	204 ± 6	219 ± 6
Pr <sup>i</sup>	177 ± 6	189 ± 6	208 ± 6
Bu	191 ± 6	218 ± 6	228 ± 6
Bu <sup>i</sup>	194 ± 6	207 ± 6	230 ± 6

## 6.2 - INTERPRETAÇÃO DE VALORES DE $\bar{D}$ (M-S)

Numa tentativa de análise das incertezas que afectam os valores das energias médias de dissociação, metal-enxofre, para os dois metais de número de oxidação II, para os quais foram determinados, experimentalmente, todos os parâmetros necessários a esse cálculo, derivou-se a expressão completa através da qual se calculou o valor de  $\bar{D}$  (M-S):

$$\begin{aligned} \bar{D} \text{ (M-S)} = & \frac{1}{4} \Delta H_f^0 \text{ (M,g)} + \frac{1}{2} \bar{D} \text{ (S-H)} - \frac{1}{2} \Delta H_f^0 \text{ (H,g)} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{decomp}} - \frac{1}{4} \Delta H_f^0 \text{ (MX}_2\text{,c)} + \\ & + \frac{1}{2} \Delta H_f \text{ (HX,aq.)} - \frac{1}{2} \Delta H_{\text{vap}} \text{ (R}_2\text{NH)} + \frac{1}{4} \Delta H_r - \frac{1}{4} \Delta H_{\text{subl}} \text{ [M(S}_2\text{CNR}_2)_2] \text{ (c)} \end{aligned}$$

Os erros que afectam os valores de  $\bar{D}$  (M-S) para um mesmo metal podem ser divididos em dois grupos:

- (1) Quantidades que afectam todos os valores igualmente;
- (2) Quantidades que afectam as diferenças em  $\bar{D}$  (M-S), ou sejam os erros inerentes aos valores de  $\Delta H_{\text{decomp}}$ ,  $\Delta H_r$ ,  $\Delta H_{\text{vap}} \text{ (R}_2\text{NH)}$  e  $\Delta H_{\text{subl}} \text{ [M(S}_2\text{CNR}_2)_2]$ .

Por outro lado, considerou-se  $\bar{D}$  (S-H), nos ligandos, como constante apesar de não ser um valor previamente medido e três hipóteses há a considerar: o valor ser na realidade constante, variar uniformemente com a variação do grupo alquilo ou ter uma variação brusca correspondente a uma mudança brusca na estrutura do ligando (por exemplo se a um certo grupo alquilo corresponder uma estrutura em anel, em vez de uma estrutura em cadeia aberta) o que, com a informação actualmente existente, é impossível prever. Estas incertezas têm que ser tidas em conta em qualquer tentativa de explicação da variação de  $\bar{D}$  (M-S) ao longo da série de ligandos estudada.

Na Figura 6.1 representa-se graficamente a variação de  $\bar{D}$  (M-S), para o cobre (II) e o níquel (II), ao longo da série de ligandos estudada.

Também para os complexos de ferro (III), cobalto (III) e crómio(III) se representou graficamente idêntica variação (Figura 6.2).

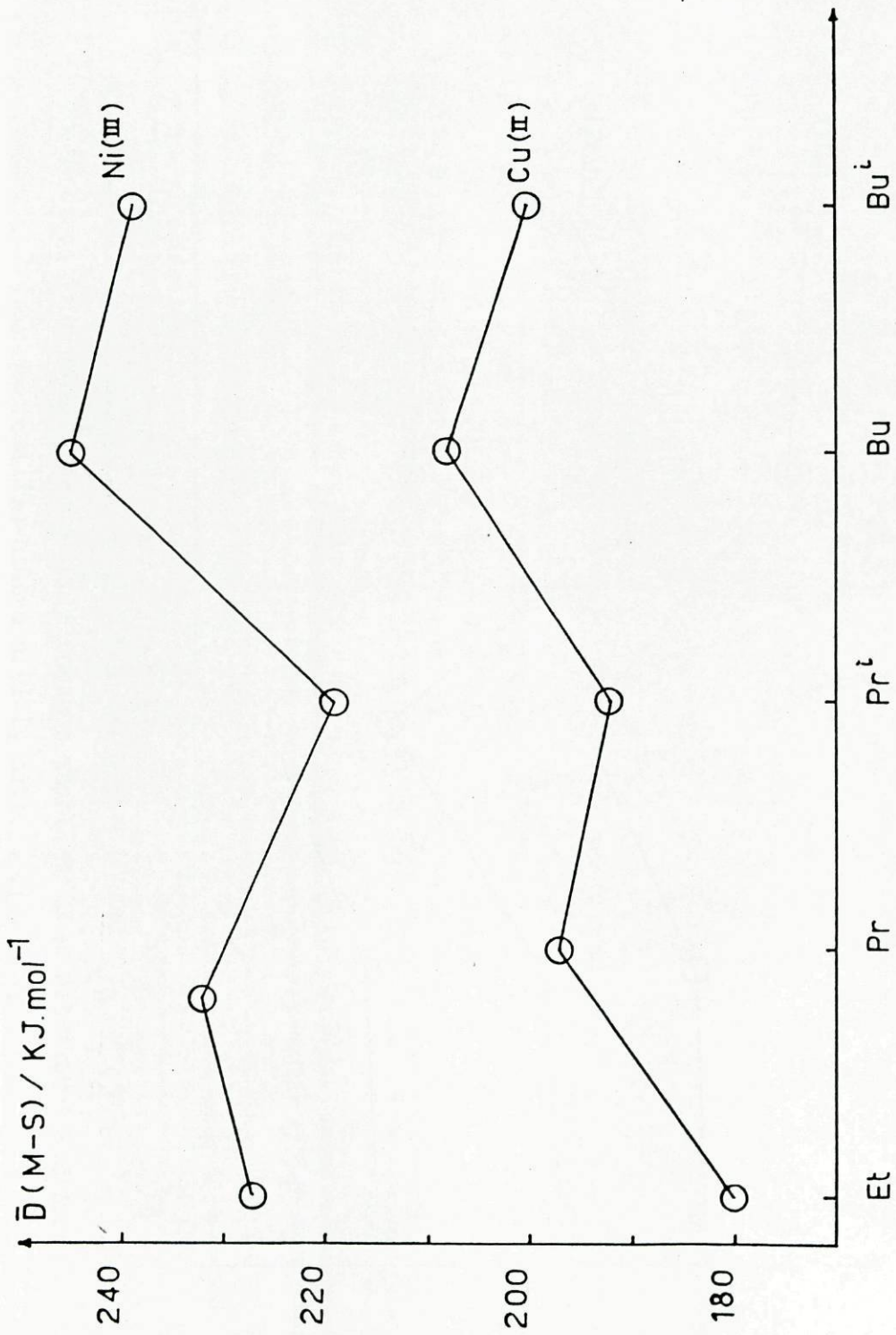


Figura 6.1 - Variação de  $\bar{D}(M-S)$  com o grupo alquilo para dialquilditiocarbamatos de cobre (II) e níquel (III)

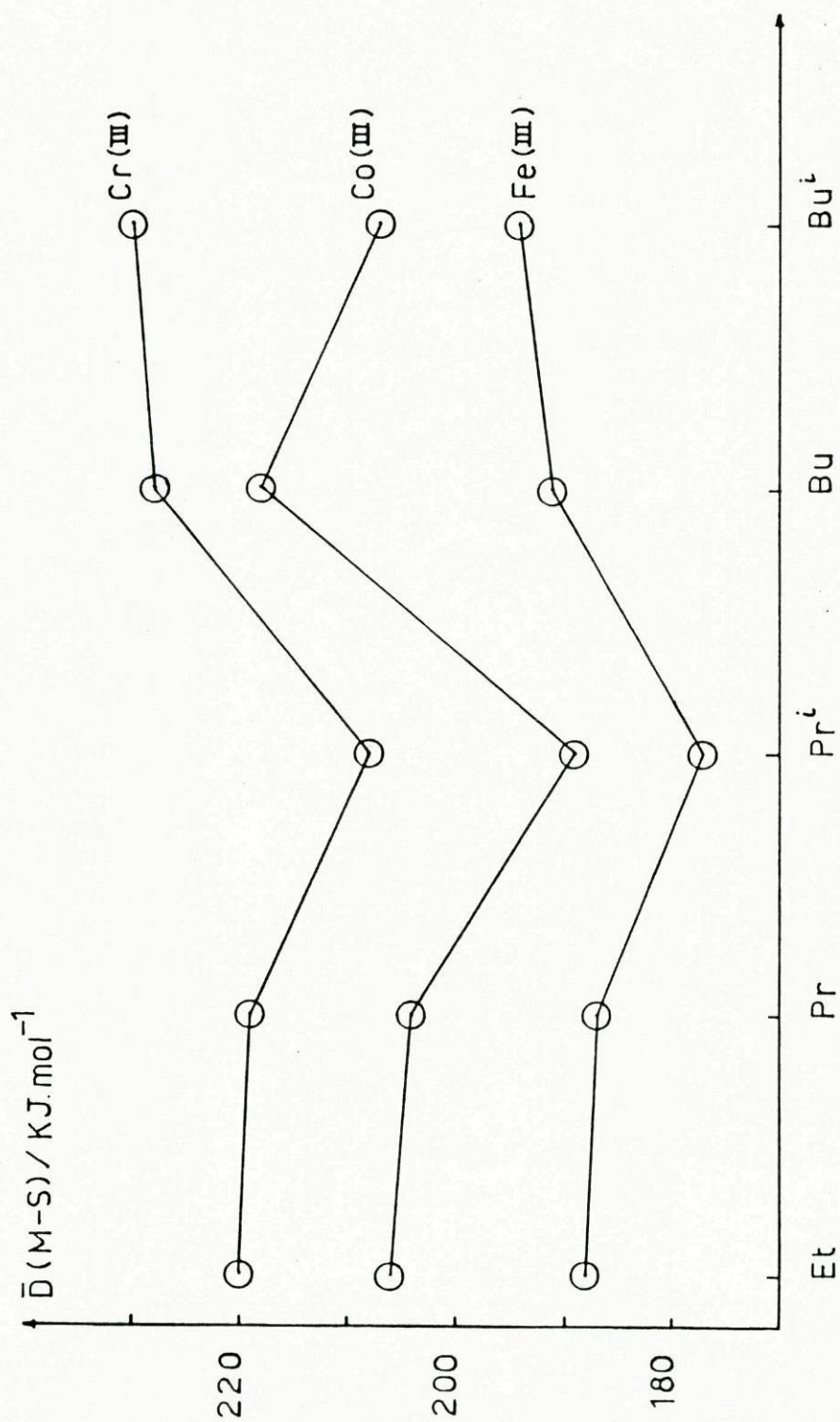


Figura 6.2 - Variação de  $\bar{D}(M-S)$  com o grupo alquilo para dialquilditiocarbamatos de ferro (III), cobalto (III) e cromo (III)



Analisando a Figura 6.1, vê-se que, de uma maneira geral,  $\bar{D} (M-S)$  aumenta à medida que se substitui o grupo etil pelo propil e pelo butil,

$$\bar{D} (M^{II}-S)_{Et} < \bar{D} (M^{II}-S)_{Pr} < \bar{D} (M^{II}-S)_{Bu}$$

o que é interpretado pelo efeito mesomérico do grupo  $-NR_2^9$ . Este efeito não é tão visível com os complexos de metais de número de oxidação III, como se constata na Figura 6.2:

$$\bar{D} (M^{III}-S)_{Et} \approx \bar{D} (M^{III}-S)_{Pr} \approx \bar{D} (M^{III}-S)_{Bu}$$

No entanto, a análise desta Figura mostra claramente um abaixamento de valores de  $\bar{D} (M-S)$  na passagem de  $R = Pr$  para  $R = Pr^i$ :

$$\bar{D} (M^{III}-S)_{Pr} > \bar{D} (M^{III}-S)_{Pr^i}$$

o que é interpretado por efeito estereoquímico. Note-se que, quando  $R = Bu$ ,  $Bu^i$ , este efeito deve ser mais diminuto, o que é observável no diagrama da Figura 6.2, muito embora as grandes incertezas associadas ( $\pm 6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) aos valores de  $\bar{D} (M^{III}-S)$ . Note-se que, embora não seja de prever grandes efeitos estereoquímicos nos complexos de Cu (II) e Ni (II), o efeito de isomerização dos grupos alquilo é inequívoco:

$$\bar{D} (M^{III}-S)_{Pr} > \bar{D} (M^{II}-S)_{Pr^i}$$

$$\bar{D} (M^{II}-S)_{Bu} > \bar{D} (M^{II}-S)_{Bu^i}$$

Do anteriormente exposto, e dado que a energia de ligação é afectada por vários efeitos, torna-se impossível, com os conhecimentos actualmente disponíveis, discutir em maior detalhe a magnitude dos diferentes efeitos. Tal é ainda mais dificultado pelas elevadas incertezas associadas aos valores de  $\bar{D} (M^{III}-S)$ , (da ordem de  $\pm 6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), motivadas pelas estimativas que foi necessário efectuar para o cálculo dos referidos parâmetros. Uma discussão mais completa exigirá não só a obtenção de valores de  $\bar{D} (M-S)$  com menores incertezas associadas, como também o seu alargamento a mais complexos semelhantes com

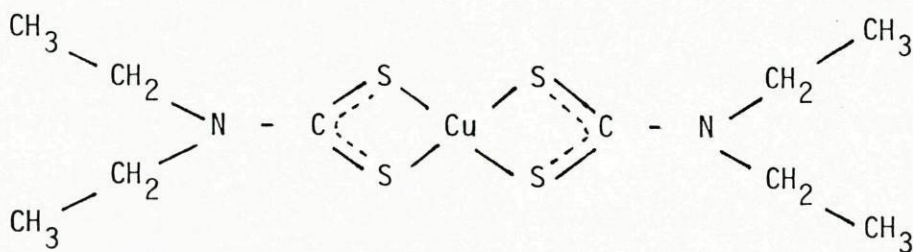
outros ligandos e outros metais, assim como ao conhecimento das respectivas estruturas, não sã no estado cristalino como no estado gasoso.

Para alãem destes, os ũnicos valores de energias mãdias de dissociaãõ metal-enxofre em dialquilditiocarbamatos conhecidos; na literatura, sã os valores de Hill e colaboradores<sup>60,61</sup> para o dietilditiocarbamato de nĩquel e cobre, respectivamente  $193 \pm 13$  e  $143 \pm 13$  kJ mol<sup>-1</sup>. Estes valores sã, evidentemente, diferentes dos calculados neste trabalho porque, como jã foi referido em capĩtulos anteriores, tãem por base parãmetros termodinãmicos experimentais diferentes. No entanto, interessa realãar que reflectem a mesma tendãncia: a ligaãõ metal-enxofre ĩ mais forte no dietilditiocarbamato de nĩquel (II) do que no de cobre (II), o que aliã estã de acordo com os valores dos comprimentos das ligaãões M-S nestes complexos<sup>53</sup>: 221 e 231 pm, respectivamente, para o nĩquel e cobre.

### 6.3 - TERMOS DE ENERGIA DE LIGAãõ

O esquema de Laidler (1956), para cãlculo de energias de ligaãõ estã estabelecido para alcanos, distingue ligaãões de quatro tipos dependentes do tipo de substituintes:  $E(C-C)$ ,  $E(C-H)_p$ ,  $E(C-H)_s$  e  $E(C-H)_t$ . Cox e Pilcher (1970) estenderam o esquema a alcanos substituidos, considerando o valor de algumas energias de ligaãõ constantes, por exemplo  $E(C-N)$ ,  $E(C-S)$ , etc. e supondo as energias de ligaãõ (C-H) dependentes da vizinhanãa, isto ĩ apresentando diferentes valores para:  $E(C-H)_p^N$ ,  $E(C-H)_s^N$ ,  $E(C-H)_t^N$ , isto ĩ para ligaãões C-H adjacentes a um átomo de azoto.

Aplicando o esquema, por exemplo ao dietilditiocarbamato de cobre (II)



$$\Delta H_{\text{atomização}} = \Sigma \Delta H_f^0 (\text{átomos}, g) - \Delta H_f^0 (\text{complexo}, g) = 4 E (\text{Cu-S}) + 2 E (\text{C=S}) + \\ + 2 E (\text{C-S}) + 6 E (\text{C-N}) + 4 E (\text{C-C}) + 8 E (\text{C-H})_S^N + 12 E (\text{C-H})_P$$

Supondo que a ligação dos átomos de enxofre ao carbono pode ser calculada como  $E (\text{C-S}) + E (\text{C=S})$ , (sendo qualquer erro cometido nesta suposição constante para todos os complexos), calcularam-se para os complexos estudados as energias médias de ligação  $\bar{E} (\text{M-S})$ . Na Tabela 6.7 encontram-se registados os valores de  $\Delta H(\text{atomização})$  destes complexos calculados com base em valores de  $\Delta H_f^0(\text{átomos}, g)^{92}$  e de  $\Delta H_f^0(\text{complexos gasosos})$  deste trabalho; registaram-se também os valores de  $\Sigma E$  que contém o somatório de todas as energias de ligação existentes no complexo (calculados com o auxílio dos valores dados por Cox e Pilcher<sup>93</sup>) excepto as energias de ligação metal-enxofre.

É assim possível calcular os termos de energia de ligação média metal-enxofre,  $\bar{E} (\text{M-S})$  (última coluna, Tabela 6.7) que manifestaram a mesma tendência de variação dos valores anteriormente apresentados para  $\bar{D} (\text{M-S})$ .

Tabela 6.7 - Valores de energias de atomização e de  $\bar{E} (\text{M-S})$  para os complexos estudados (valores em  $\text{kJ mol}^{-1}$ )

Complexo	$\Delta H_{\text{atm}}$	$\Sigma E$	$\bar{E} (\text{M-S})$
$[\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$	13902.2	13210.4	172.9
$[\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNPr}_2)_2]$	18640.4	17896.8	185.9
$[\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNPr}_2^i)_2]$	18625.8	17949.0	169.2
$[\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNBu}_2)_2]$	23376.8	22583.2	198.4
$[\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^i)_2]$	23350.9	22617.3	183.4
$[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$	14061.9	13210.3	212.9
$[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNPr}_2)_2]$	18779.7	17896.9	220.7

Tabela 6.7 (continuação)

Complexo	$\Delta H_{\text{atm}}$	$\Sigma E$	$\bar{E}$ (M-S)
$[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNPr}_2^i)_2]$	18731.5	17949.1	195.6
$[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNBu}_2)_2]$	23525.4	22583.0	235.6
$[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^i)_2]$	23505.0	22617.0	222.0
$[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$	20844.3	19839.3	167.5
$[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNPr}_2)_3]$	27889.7	26845.1	174.1
$[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNPr}_2^i)_3]$	27834.7	26923.3	151.9
$[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNBu}_2)_3]$	34959.0	33874.8	180.7
$[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^i)_3]$	34973.8	33925.8	175.5
$[\text{Cr}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$	21034.7	19839.5	199.2
$[\text{Cr}(\text{S}_2\text{CNPr}_2)_3]$	28081.0	19798.7	206.0
$[\text{Cr}(\text{S}_2\text{CNPr}_2^i)_3]$	28019.0	26923.4	182.6
$[\text{Cr}(\text{S}_2\text{CNBu}_2)_3]$	35180.3	33874.7	217.6
$[\text{Cr}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^i)_3]$	35197.3	33925.9	211.9
$[\text{Co}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$	20950.3	19839.7	185.1
$[\text{Co}(\text{S}_2\text{CNPr}_2)_3]$	27983.0	26845.4	189.6
$[\text{Co}(\text{S}_2\text{CNPr}_2^i)_3]$	27907.3	26923.9	163.9
$[\text{Co}(\text{S}_2\text{CNBu}_2)_3]$	35116.5	33875.1	206.9
$[\text{Co}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^i)_3]$	35060.9	33926.3	189.1

APÉNDICES

## APÊNDICE 1

## CÁLCULO DE VALORES DE ENTALPIAS DE FORMAÇÃO

## PADRÃO DE AMINAS SECUNDÁRIAS

Os únicos valores existentes na literatura para entalpias de formação padrão de amins secundárias usadas nesta tese, com exceção da dietilamina<sup>93</sup>, são os do trabalho de Lebedera e colaboradores<sup>131</sup>. Estes valores são derivados de resultados obtidos experimentalmente para as respectivas entalpias de combustão, em experiências em que o resultado não foi baseado na massa de dióxido de carbono recolhida, apesar dos compostos em causa serem muito higroscópicos. Não é pois de estranhar que os referidos valores não sejam muito consistentes entre si, quando testados nos já bem estabelecidos esquemas de aditividade molecular.

Em face desta situação optou-se por calcular as entalpias de formação padrão das amins secundárias, no estado gasoso, a partir de parâmetros de contribuição da estrutura molecular, usando valores de Cox e Pilcher<sup>93</sup> com a exceção já anteriormente referida da dietilamina<sup>93</sup>. Os valores calculados, conjuntamente com os valores existentes na literatura, encontram-se registados na Tabela A.1.1; note-se que os valores não são muito diferentes.

O cálculo das entalpias de formação padrão das respectivas amins no estado condensado (líquido), efectuou-se com o auxílio dos valores das respectivas entalpias de vaporização, de Wadsö<sup>95</sup> (ver Tabela A.1.2), encontrando-se os valores obtidos também registados na Tabela A.1.2.

Tabela A.1.1 - Valores de entalpias de formação padrão de aminas secundárias no estado gasoso (em  $\text{kJ mol}^{-1}$ )

Composto	$\Delta H_f^{\text{O}}(\text{calc.})$	$\Delta H_f^{\text{O} 131}$
$\text{Pr}_2\text{NH (g)}$	-113.6	$-116.0 \pm 1.4$
$\text{Pr}_2^i\text{NH (g)}$	-140.8	$-144.0 \pm 0.4$
$\text{Bu}_2\text{NH (g)}$	-154.8	$-156.6 \pm 1.3$
$\text{Bu}_2^i\text{NH (g)}$	-171.7	$-179.2 \pm 0.6$

Tabela A.1.2 - Valores de  $\Delta H_f^{\text{O}}(\text{g})$ ,  $\Delta H_{\text{vap}}^{\text{O}}$  e  $\Delta H_f^{\text{O}}(\ell)$  para aminas secundárias (em  $\text{kJ mol}^{-1}$ )

Composto	$\Delta H_f^{\text{O}}(\text{g})_{\text{calc.}}$	$\Delta H_{\text{vap}}^{\text{O} 95}$	$\Delta H_f^{\text{O}}(\ell)$
$\text{Et}_2\text{NH}$	—	$31.18 \pm 0.06$	$-103.8 \pm 1.3^*$
$\text{Pr}_2\text{NH}$	$-113.6 \pm 2.0$	$40.04 \pm 0.06$	$-153.6 \pm 2.0$
$\text{Pr}_2^i\text{NH}$	$-140.8 \pm 2.0$	$34.51 \pm 0.06$	$-175.3 \pm 2.0$
$\text{Bu}_2\text{NH}$	$-154.8 \pm 2.5$	$49.44 \pm 0.08$	$-204.3 \pm 2.5$
$\text{Bu}_2^i\text{NH}$	$-171.7 \pm 2.5$	—	$-211.0 \pm 2.5^{**}$

\* Ref.

\*\* Valor estimado.

## APÊNDICE 2

ESTIMATIVA DE VALORES DE  $H_T - H_{298}$ 

Os valores de  $(H_T - H_{298})$  (g) para as dialquilaminas e os respectivos ácidos dialquilditiocarbâmicos foram estimados, pelo método de aditividade, com base em valores experimentais existentes na literatura<sup>132</sup> para outros compostos, valores esses registados na Tabela A.2.1.

O valor da diferença em  $H_T - H_{298}$  entre uma ligação C=O e uma ligação C=S foi calculado a partir dos valores registados na Tabela A.2.2.

Usando métodos aditivos calcularam-se os valores de  $(H_T - H_{298})$  para os compostos em questão, valores que se encontram registados na Tabela A.2.3. Por exemplo, para a dipropilamina e para o ácido dipropilditiocarbâmico, os valores de  $(H_T - H_{298})$  (g) foram calculados estabelecendo as seguintes relações:

$$H_T - H_{298}(\text{Pr}_2\text{NH}, g) = (H_T - H_{298})\{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}, g\} + 2(H_T - H_{298})(\text{C}_4\text{H}_{10}, g) - \\ - 2(H_T - H_{298})(\text{C}_3\text{H}_8, g)$$

$$H_T - H_{298}(\text{HS}_2\text{CNPr}_2, g) = (H_T - H_{298})\{(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}, g\} + (H_T - H_{298})\{(\text{CH}_3)_2\text{CO}, g\} + \\ + (H_T - H_{298})(\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}, g) + 2(H_T - H_{298})(\text{C}_4\text{H}_{10}, g) - \\ - 4(H_T - H_{298})(\text{C}_3\text{H}_8, g)$$

Usando um método aditivo inteiramente análogo, calcularam-se os valores de  $(H_T - H_{298})$  para os outros compostos, valores esses que se encontram registados na Tabela A.2.3.



Tabela A.2.1 -  $(H_T - H_{298}) (g) / \text{kJ mol}^{-1}{}^{132}$ 

T/K	$\text{C}_3\text{H}_8$	n- $\text{C}_4\text{H}_{10}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
300	0.33	0.42	0.33	0.17	0.17	0.25	0.42	0.50
400	17.15	22.59	18.62	8.54	8.24	13.35	22.59	27.78
500	37.91	49.87	41.00	18.58	17.74	29.37	50.04	61.34
600	62.17	81.50	67.03	30.12	28.53	47.95	82.01	100.58

Tabela A.2.2 -  $(H_T - H_{298}) (g) / \text{kJ mol}^{-1}$ <sup>32</sup>

T/K	CO <sub>2</sub>	COS	CS <sub>2</sub>	Δ entre C=O e C=S
300	0.08	0.08	0.13	0.04
400	4.02	4.48	4.85	0.42
500	8.33	9.20	9.96	0.82
600	12.93	14.23	15.27	1.17

Tabela A.2.3 - Valores calculados de  $H_T - H_{298}$  para HS<sub>2</sub>CNR<sub>2</sub>(g) e R<sub>2</sub>NH(g)(Valores em  $\text{kJ mol}^{-1}$ )

T/K	Pr <sub>2</sub> NH	Pr <sub>2</sub> <sup>i</sup> NH	Bu <sub>2</sub> <sup>i</sup> NH	HS <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub>	HS <sub>2</sub> CNPr <sub>2</sub>	HS <sub>2</sub> CNPr <sub>2</sub> <sup>i</sup>	HS <sub>2</sub> CNBu <sub>2</sub> <sup>i</sup>
300	0.33	0.33	0.42	0.38	0.46	0.46	0.54
400	18.79	18.79	23.97	18.66	24.10	24.10	29.29
500	41.34	41.34	52.80	40.25	52.22	52.22	63.68
600	67.28	67.28	86.36	64.68	84.01	84.01	103.09

BIBLIOGRAFIA

## BIBLIOGRAFIA

1. M. DEBUS, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 73, 26 (1850).
2. M. DELÉPINE, *Compt. Rend.*, 144, 1125 (1907).
3. G.J. VAN DER KERK e H.L. KLÖPPING, *Rec. Trav. Chim.*, 71, 1179 (1952).
4. J.A. McCLEVERTY et all., *J.C.S. Dalton*, 1945 (1980).
5. R. WEST e F.W. SUNDERMAN, *Am. J. Med. Soc.*, 50, 3106 (1928).
6. D. COUCOUVANIS, *Prog. Inorg. Chem.*, 11, 233 (1970).
7. D. COUCOUVANIS, *Prog. Inorg. Chem.*, 26, 301 (1979).
8. R.J. MAGEE, *Rev. in Anal. Chem.*, 1, 333 (1973).
9. J.O. HILL e R.J. MAGEE, *Rev. in Inorg. Chem.*, 3, 141 (1981).
10. C.K. JORGENSEN, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 1571 (1962).
11. C.K. JORGENSON, *Inorg. Chim. Acta Rev.*, 2, 65 (1968).
12. J. CHATT, L.A. DUNCANSON e L.M. VENANZI, *Nature*, 177, 1042 (1956).
13. J. CHATT, L.A. DUNCANSON e L.M. VENANZI, *Soumin Kemi*, B.29, 75 (1956).
14. D. COUCOUVANIS e J.P. FACKLER Jr., *Inorg. Chem.*, 6, 2047 (1967).
15. A. HULANICKI, *Talanta*, 14, 1371 (1967).

16. A. ULIM e S. ALCERSTROM, *Acta Chim. Scand.*, 25, 393 (1971).
17. H. BODE e F. NEUMAN, *Z. Anal. Chem.*, 172, 1 (1960).
18. M.J. JANSSEN, *Rev. Trav. Chim.*, 75, 1411 (1956).
19. M.J. JANSSEN, *Rev. Trav. Chim.*, 76, 827 (1957).
20. B.I. PESCHEHEVITSKII e A.M. EREBERG, *Ser. Khim. Nauk.*, 4, 83 (1970).
21. I. YU USATENKO, F.M. TUTYUPA e Z.F. GAMUS, *Zh. Neorg. Khim.*, 13, 1023 (1968).
22. I.M. BHATT e K.P. SONI, *Indian J. Chem.*, 6, 114 (1968).
23. G.B. BRISCOE e S. HUMPHRIES, *Talanta*, 16, 1043 (1969).
24. H. BODE e K.J. TUSCHE, *Z. Anal. Chem.*, 157b, 414 (1957).
25. G. ECKERT, *Z. Anal. Chem.*, 155, 23 (1957).
26. L. CAMBI e C. CORISELLI, *Gazz. Chim. Ital.*, 66, 779 (1936).
27. M.J. WEEKS e J.P. FACKLER, *Inorg. Chem.*, 7, 2548 (1968).
28. R. PETTERSON e T. VANNGARD, *Arkiv Kemi*, 17, 249 (1960).
29. L. MALATESTA, *Gazz. Chim. Ital.*, 69, 752 (1939).
30. K. GLEJ e R. SCHWAB, *Angew. Chem.*, 62, 320 (1950).
31. L. MALATESTA, *Gazz. Chim. Ital.*, 70, 541 (1940).
32. E.E. VAINSTEIN, A.P. SADORSKII e S.V. LARINOV, *Zh. Strukt. Khim.*, 7, 623 (1966).

33. B.F. HOSKINS e B.P. KELLY, *Chem. Comm.*, 1517 (1968).
34. J.P. FACKLER Jr. e D.G. HOLAH, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 2, 251 (1966)
35. H.J. CAVELL e S. SUGDEN, *J. Chem. Soc.*, 621 (1935).
36. A. VACIAGO, A. CABRINI e C. MARIANI, *Ric. Sci. Suppl.*, 30(12), 2519 (1960).
37. E.A. SHUGAN e V. M. LEVINA, *Kristallografiya*, 5, 257 (1960).
38. M. BONAMICO, G. DESSY, C. MARIANI, A. VACIAGO e L. ZAMBORELLI, *Acta Cryst.*, 19, 619 (1965).
39. T.J. CARDWELL, D. DESARRO P.C. UDEN, *Anal. Chim. Acta*, 85, 415 (1976).
40. P.M.MADHUSUDANAN, K.K.MOHAMMED YUSUFF e C.G.RAMACHANDRAN, *J. Therm. Anal.*, 8, 31 (1975).
41. C.G. SCENEY, J.O. HILL e R.J. MAGEE, *Thermochimica Acta*, 11, 301 (1975).
42. J.F. SMITH, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 26, 149 (1978).
43. M. WIEBER e A. BASEL, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 448, 89 (1979).
44. K.J. CAVELL, J.O. HILL e R.J. MAGEE, *Thermochimica Acta*, 33, 383 (1979).
45. M. DELÉPINE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3, 643 (1908).
46. M. DELÉPINE, *Compt. Rend.*, 146, 981 (1908).
47. G. D'ASCENZO e W.W. WENDLANDT, *J. Therm. Anal.*, 1, 423 (1969).
48. G. D'ASCENZO e W.W. WENDLANDT, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 2431 (1970).

49. M. REIKKOLA, *Finn. Chem. Lett.*, 83 (1980).
50. L.A. KOSAREVA e S.V. LARINOV, *Z. Neorg. Khim.*, 24, 2834 (1979).
51. T. BRENNAN e I. BERNAL, *J. Phys. Chem.*, 73, 443 (1969).
52. C.L. RASTON e A.H. WHITE, *J. Chem. Soc. Dalton*, 32 (1976).
53. R. EISENBERG, *Progr. Inorg. Chem.*, 12, 295 (1971).
54. H. IWASAKI, *Acta Crystallog.*, B 29, 2115 (1973).
55. A. TAVLARIDIS e R. NEEB, *Z. Anal. Chem.*, 293, 211 (1978).
56. K.J. CAVELL, J.O. HILL e R.J. MAGEE, *Thermochimica Acta*, 34, 155 (1979).
57. T.P. MELIA e R. MERRIFIELD, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 1489 (1970).
58. M.A. BERNARD e M.M. BOREL, *Bull. Soc. Chim. France*, 9, 3064 (1969).
59. B. ANNUAR, J.O. HILL, D.J. McIVOR e R.J. MAGEE, *Thermochimica Acta*, 9, 143 (1974).
60. K.J. CAVELL, J.O. HILL e R.J. MAGEE, *J. Chem. Soc. Dalton Transactions Inorg. Chem.*, 5, 763 (1980).
61. K.J. CAVELL, J.O. HILL e R.J. MAGEE, *J.C.S. Dalton*, 1638 (1980).
62. L. ANG e D.P. GRADDON, *Aust. J. Chem.*, 29, 1429 (1976).
63. O. MELLGREN e S. RAMACHANDRA RAO, *Trans. Inst. Min. Metall*, 77, C65 (1968)
64. M.L. MacGLASHAM, *Manual of Symbols and Terminology for Physico-Chemical Quantities and Units International Union of Pure and Applied Chemistry*, Butterworths, London (1970).

65. IUPAC, *Pure App. Chem.*, 51, 409 (1970).
66. K.J. CAVELL, J.O. HILL e R.J. MAGEE, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 4, 1277(1979)
67. D.D. PERRIN, W.L.F. ARMAREGO e D.R. PERRIN, "*Purification of Laboratory Chemicals*", Pergamon Press, Oxford (1966).
68. J.L.O. CABRAL, "*Química Analítica Complementar, Trabalhos Práticos*", Laboratório de Química da Faculdade de Ciências do Porto (1968-69).
69. H.A. FLASKA, "*EDTA Titrations*", Pergamon Press, London (1959).
70. W.R. WALKER e N.C. LI, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 2255 (1965).
71. R.C. WEAST, editor, "*Handbook of Chemistry and Physics*", 55<sup>a</sup> edição, The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio (1974-1975).
72. H.A. SKINNER, editor, "*Experimental Thermochemistry*", Vol. II, Interscience, New York (1962).
73. F.D. ROSSINI, editor, "*Experimental Thermochemistry*", Vol. I, Interscience, New York (1956).
74. S. SUNNER e I. WADSÖ, *Acta Chem. Scand.*, 13, 97 (1959).
75. S. SUNNER e I. WADSÖ, *Science Tools*, 13, 1 (1966).
76. I. WADSÖ, *Science Tools*, 13, 33 (1966).
77. S.R. GUNN, *J. Chem. Thermodynamics*, 3, 19 (1971).
78. M.D.M.C. RIBEIRO DA SILVA, *Dissertação de Doutoramento*, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto (1985).



79. M.T. ZAFARANI - MOATTAR, *Ph. D. Thesis*, University of Manchester, Inglaterra (1979).
80. J.A.M. SIMÕES, *Tese de Doutoramento*, I.S.T., Lisboa (1980).
81. M.A.V. RIBEIRO DA SILVA, *Ph. D. Thesis*, University of Surrey, Inglaterra (1973).
82. R.J. IRVING e I. WADSO, *Acta Chem. Scand.*, 18, 195 (1964).
83. S.R. GUNN, *J. Chem. Thermodynamics*, 2, 535 (1970).
84. S.R. GUNN, J.A. WATSON, H. HACKLE, H.A. GUNDRY, A.J. HEAD, M. MASON e S. SUNNER, *J. Chem. Thermodynamics*, 2, 549 (1970).
85. R. RYCHLY e V. PEKAREK, *J. Chem. Thermodynamics*, 9, 391 (1977).
86. R.L. MONTGOMERY, R.A. MELAUGH, C.C. LAU, G.H. MEIER, H.H. CHAN e F. D. ROSSINI, *J. Chem. Thermodynamics*, 9, 915 (1977).
87. C.E. VANDERZEE, D.H. WAUGH e N.C. HASS, *J. Chem. Thermodynamics*, 13, 1 (1981).
88. J.O. HILL, G. OJELUND e I. WADSÖ, *J. Chem. Thermodynamics*, 1, 111 (1969).
89. D.J. EATOUGH, J.J. CHRISTENSEN e R.M. IZATT, *J. Chem. Thermodynamics*, 7, 417 (1975).
90. S. SUNNER e M. MASON, editores, "*Experimental Chemical Thermodynamics, Vol. I - Combustion Calorimetry*", IUPAC, Pergamon Press, Oxford (1979).
91. F.D. ROSSINI e W.E. DEMING, *J. Wash. Acad. Sci.*, 29, 416 (1939).

92. D.D. WAGMAN, W.H. EVANS, V.B. PARKER, R.H. SCHUMM, J. HALOW, S.M. BAILEY K.L. CHURNEY e R. NUTTALL, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 11 (1982); Suplemento 2.
93. J.D. COX e G. PILCHER, "*Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*", Academic Press, London (1970).
94. I. WADSÖ, *Acta Chem. Scand.*, 23, 2061 (1969).
95. K.J. CAVELL, J.O. HILL e R.J. MAGEE, *Thermochimica Acta*, 33, 377 (1979).
96. J.K. CAVELL, *Ph. D. Thesis*, La Trobe University, Australia (1977).
97. M.A.V. RIBEIRO DA SILVA, M.D.M.C. RIBEIRO DA SILVA, A.P.S.M.C. CARVALHO, *J. Chem. Thermodynamics*, 16, 137 (1984).
98. M.A.V. RIBEIRO DA SILVA, "*Thermochemistry of  $\beta$ -diketones and metal- $\beta$ -diketonates. Metal-oxygen Bond Enthalpies*", em M.A.V. RIBEIRO DA SILVA, (editor), "*Thermochemistry and Its Applications to Chemical and Biological Systems*", NATO SI Series, Series C, Vol. 119, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holanda (1984).
99. J. L. WOOD e M. M. JONES, *Inorg. Chem.*, 3, 1553 (1964).
100. J.M. HACKING e G. PILCHER, *J. Chem. Thermodynamics*, 11, 1015 (1979).
101. S. SUNNER, *Svensk. Kem. Tids.*, 58, 71 (1946).
102. J.D. COX, H.A. GUNDRY e A.J. HEAD, *Trans. Faraday Soc.*, 60, 653 (1964).
103. H.A. SKINNER e A. SELSON, *Trans. Faraday Soc.*, 56, 1776 (1960).
104. S. SURADI, *Ph. D. Thesis*, University of Manchester (1981).

105. R.S. JESSUP, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 18, 115 (1937).
106. A.I. VOGEL, "*Quantitative Inorganic Analysis*", Longmans, Green and Co., London (1948).
107. J. COOPS, R.S. JESSUP e K. VAN NESS, "*Calibration of Calorimeters for Reactions in a Bomb at Constant Volume*", cap. 3 da Referência 73.
108. W.N. HUBBARD, D.W. SCOTT e G. WADDINGTON in "*Experimental Thermodynamics*" Vol. I, Cap. 5 (Ed.) Rossini, Interscience, New York (1956).
109. W.D. GOOD, D.W. SCOTT e G. WADDINGTON, *J. Phys. Chem.*, 60, 1980 (1956).
110. G. PILCHER, Programa "*qL qtz*", Universidade de Manchester (1985).
111. E.W. WASHBURN, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 10, 525 (1933).
112. A.T. HU, G.C. SINKE, M. MASON e B. RINGNER, *J. Chem. Thermodynamics*, 4, 283 (1972).
113. G. PILCHER, Programa "*s wash*", Universidade de Manchester (1985).
114. G. WADDINGTON, S. SUNNER e W.N. HUBBARD, "*Experimental Thermochemistry*", Vol. 1, Chap. 7, Rossini (Ed.), Interscience, New York (1956).
115. J. BICKERTON, M.E. MINAS DA PIEDADE e G. PILCHER, *J. Chem. Thermodynamics*, 16, 661 (1984).
116. E. CALVET, "*Recent Progress in Microcalorimetry*" Cap. 17 de H.A. Skinner editor "*Experimental Thermochemistry*", Vol. 2, Interscience, New York (1962).
117. E. CALVET e H. PRAT, "*Microcalorimetrie*", Masson e Cie., Paris (1956).

118. E. CALVET, "Microcalorimetry of Slow Phenomena" Cap. 12 de F. D. ROSSINI editor, "Experimental Thermochemistry", Vol. 1, Interscience, New York (1956).
119. E. CALVET e H. PRATT, "Recent Progrès en Microcalorimétrie", Dunod, Paris (1958).
120. H.A. SKINNER e Y. VIRMANI, *Rev. Romaine Chim.*, 17, 467 (1972).
121. J.A. CONNOR, H.A. SKINNER e Y. VIRMANI, *J.C.S. Faraday Trans. I*, 68, 1754 (1972).
122. "Microcalorimètre Calvet, Modèle Haute Température Ambiente - 1000° C", - Note d'utilisation, SETARAM, Lyon, France
123. M.L.C.C.H. FERRÃO, *Dissertação de Doutoramento*, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto (1982).
124. E. MORAWETZ, *J. Chem. Thermodynamics*, 4, 455 (1972).
125. JANAF, *Thermochemical Tables P B 168 370 - 2*, D.R. Stull director, U.S. National Bureau of Standards, Washington (1968).
126. IUPAC, *Pure Appl. Chem.*, 51, 409 (1979).
127. C.G. KRUIF, *J. Chem. Thermodynamics*, 12, 243 (1980).
128. F.A. ADEDEJI; D.L.S. BROWN, J.A. CONNOR, W.L. LEUNG, I.M. PAZ-ANDRADE, e H.A. SKINNER, *J. Organometal. Chem.*, 97, 221 (1975).
129. W. BENSON, *Chem. Reviews*, 78, 23 (1978)
130. CODATA, *J. Chem. Therm.*, 10, 903 (1978).

131. N.D. LEBEDEVA, YU A. KATIN, G. YA AKMEDOVA, *Russ. J. Phys. Chem.*, 45, 771 (1971).
132. D.R. STULL, E.F. WESTRUM e G.C. SINKE, "*The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*", J. Wiley and Sons, New York (1969).